

# Potenciometrijsko određivanje fluorida u medu - pregledni rad

---

**Bišof, Matea**

**Undergraduate thesis / Završni 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:167:638536>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU- PREGLEDNI  
RAD**

**ZAVRŠNI RAD**

**MATEA BIŠOF**

**Matični broj: 450**

**Split, rujan 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU - PREGLEDNI  
RAD**

**ZAVRŠNI RAD**

**MATEA BIŠOF**

**Matični broj: 450**

**Split, rujan 2020.**

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

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN HONEY- REVIEW**

**BACHELOR THESIS**

**MATEA BIŠOF**

**Parent number: 450**

**Split, september 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemija

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** kemija

**Tema rada** prihvaćena je na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta

**Mentor:** prof. dr. sc. Marija Bralić

**Pomoć pri izradi:** Josip Radić, mag. chem

### POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU– PREGLEDNI RAD

Matea Bišof, 450

#### Sažetak:

Med je gust i sladak sok kojeg proizvode pčele medarice od nektara koji skupljaju na cvjetovima ili slatkim izlučevinama. Med sadrži flavonoide i antioksidanse koji smanjuju rizik od raznih bolesti.

Potencimetrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijско članka uz ravnotežne uvjete. Potencimetrijska određivanja, konkretno fluorida, u medu su počela u 21. stoljeću.

U ovom radu dat je pregled novije literature za fluorid ionsko selektivnu elektrodu (FISE), za ionsko-selektivne elektrode, te pregled rezultata laboratorijskih određivanja fluorida fluorid ionsko selektivnom elektrodom.

**Ključne riječi:** med, potencimetrija, fluorid-ionsko selektivna elektroda, FISE, određivanje fluorida

**Rad sadrži:** 30 stranica, 15 slika, 33 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

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

**Datum obrane:** 29. rujan 2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate study of Chemistry**

**Scientific area:** natural sciences

**Scientific field:** chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no.28

**Mentor:** Full professor PhD. Marija Bralić

**Technical assistance:** Josip Radić, MSc

### POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN HONEY– REVIEW

Matea Bišof, 450

#### **Abstract:**

Honey is a thick and sweet juice produced by honey bees from nectar that they collect on flowers or sweet secretions. Honey contains flavonoids and antioxidants that reduce the risk of various diseases.

Potentiometry is an electroanalytical method in which the potential difference is measured between the electrodes of an electrochemical cell under equilibrium conditions. Potentiometric determinations, specifically of fluoride, in honey began in the 21st century.

This review describes recent literature on fluoride – ion selective electrodes, recent literature on ion-selective electrodes and review for laboratory results of fluoride determination in honey by ion-specific electrode

**Keywords:** honey, potentiometry, fluoride-ion selective electrodes, FISE, determination of fluoride

**Thesis contains:** 30 pages, 15 figures, 33 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

- |                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. Full prof. PhD Josipa Giljanović | chair person |
| 2. Associate prof. PhD Ante Prkić   | member       |
| 3. Full prof. PhD Marija Bralić     | supervisor   |

**Defence date:** September 29<sup>th</sup>, 2020

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr.sc. Marije Bralić, u razdoblju od svibnja do rujna 2020.godine.*



## ZAHVALA

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić na pomoći, smjericama, vodstvu i strpljenju u izradi Završnog rada.*

*Hvala kolegama, s kojima sam provela ove divne tri godine, što su obogatili ovaj dio mog života i put kroz obrazovanje na ovom fakultetu..*

*Posebice hvala mojoj obitelji na neizmjernoj pomoći i podršci koje nije manjkalo tokom studiranja, te na tome što su vjerovali i bili oslonac kada je najviše trebalo.*

**ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

Dati pregled literature dosadašnjeg razvoja potenciometrijskog određivanja fluorida u medu.

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je dati pregled literature dosadašnjeg razvoja potenciometrijskog određivanja fluorida u medu.

Med je gust i sladak sok kojeg proizvode pčele medarice od nektara koji skupljaju na cvjetovima ili slatkim izlučevinama. Med sadrži flavonoide i antioksidanse koji smanjuju rizik od raznih bolesti.

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka uz ravnotežne uvjete. Potenciometrijska određivanja, konkretno fluorida, u medu su počela u 21. stoljeću.

U ovom radu dat je pregled novije literature za fluorid ionsko selektivnu elektrodu (FISE), za ionsko-selektivne elektrode, te pregled rezultata laboratorijskih određivanja fluorida fluorid ionsko selektivnom elektrodom.

**Ključne riječi:** *med, fluorid-ionsko selektivne elektrode, FISE, potenciometrija, određivanje fluorida*

## **SUMMARY**

The aim is to give an overview of the literature on the development of potentiometric determination of fluoride in honey.

Honey is a thick and sweet juice produced by honey bees from nectar that they collect on flowers or sweet secretions. Honey contains flavonoids and antioxidants that reduce the risk of various diseases.

Potentiometry is an electroanalytical method in which the potential difference is measured between the electrodes of an electrochemical cell under equilibrium conditions. Potentiometric determinations, specifically of fluoride, in honey began in the 21st century.

This review describes recent literature on fluoride – ion selective electrodes, recent literature on ion-selective electrodes and review for laboratory results of fluoride determination in honey by ion-specific electrode.

**Keywords:** *honey, fluoride-ion selective electrodes, FISE, potentiometry, determination of fluoride*

# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| UVOD .....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....  | 2  |
| 1.1. Med kroz povijest .....   | 2  |
| 1.2. Kemijski sastav meda.....   | 3  |
| 1.2.1. Proteini i aminokiseline .....                                      | 4  |
| 1.2.2. Vitamini, minerali, antioksidanti i ostali spojevi.....             | 4  |
| 1.2.3. Energetska i nutritivna vrijednost meda .....                       | 5  |
| 1.3. Vrste meda .....  | 6  |
| 1.4. Kristalizacija i čuvanje meda.....                                    | 8  |
| 1.5. Ljekovita svojstva.....   | 9  |
| 1.6. Fluoridi.....   | 10 |
| 1.7. Potencimetrija .....  | 11 |
| 1.7.1. Standardna vodikova elektroda .....                                 | 12 |
| 1.7.2. Elektroda srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda .....        | 12 |
| 1.8. Ionsko-selektivne elektrode .....                                     | 13 |
| 1.8.1. Elektrode s nekristalnom membranom.....                             | 14 |
| 1.8.1.1. Elektrode s mobilnim prenosiocem.....                             | 14 |
| 1.8.2. Elektrode s kristalnom membranom.....                               | 14 |
| 1.8.2.1. Heterogene membrane .....   | 15 |
| 1.9. Princip rada ionsko-selektivnih elektroda .....                       | 15 |
| 1.10. Fluorid-ionsko selektivna elektroda.....                             | 17 |
| 1.10.1. Životni vijeki FISE .....  | 17 |
| 1.10.2. Utjecaj acetatnog pufera.....                                      | 18 |
| 2. PREGLED LITERATURE ZA ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU POTENCIOMETRIJSKI ... | 19 |
| 3. RASPRAVA .....  | 23 |
| 4. ZAKLJUČAK .....   | 26 |
| 5. LITERATURA.....   | 27 |

## UVOD

Danas možemo pronaći mnoštvo različitih definicija meda. Prema pravilniku definicija glasi: med jest sladak, gust, viskozni, tekući ili kristaliziran proizvod što ga medonosne pčele proizvode iz nektara medonosnih biljaka ili izlučevina kukaca kojii sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja.<sup>(1)</sup>

U medu nalazimo aminokiseline, visoko vrijedne organske kiseline kao što su mravlja, limunska, jabučna, octena, jantarna, pigmenti, razni derivati klorofila, vosak, minerale, te komplekske vitamina B. Industrija danas ulaže velike napore kako bi dobila industrijski proizvod koji je nalik sastavu prirodnog meda, ali rezultati su poražavajući. Pčela ne može proizvesti loš med, loš med je samo rezultat industrijskih dodataka i pokušaja imitiranja meda.<sup>(2)</sup>

Potencimetrija je tehnika elektrokemijske analize koja se temelji na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene vrste iona s kojom je ona u kontaktu u otopini. Mjeri se napon glavanskog članka u kojem je u otopinu uronjena još i usporedbena elektroda (najčešće kalomelna elektroda). Najidealniji senzori kod analize raznih uzoraka ili pojedinačnih komponenti su ionsko-selektivne elektrode (ISE). S ionsko-selektivnim elektrodama određuje se samo jedna komponenta (ion) u određenoj otopini.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Med kroz povijest

Prvi spomen meda datira već u 7. tisućljeće pr. Kr. Stari Egipćani su već u ono vrijeme koristili pčele u svojim umjetninama, skulpturama i hijeroglifima. Na jednom obelisku iz drevnog Egipta može se vidjeti pčela s uzdignutim krilima. Kao znak pokornosti faraonu, Egipćani su u svojim pismenim molbama crtali pčelu. U Srednjem Egiptu se pčelarstvo pojavljuje kao zanat. Med su upotrebljavali u kozmetici, medicini i zbog vidnih pozitivnih učinaka meda, med se često nalazio u religijskim obredima kao dar od bogova. Egipćani nisu znali opisati njegova ljekovita svojstva, no stari Grci spominju u starim spisima ljekovita svojstva meda. Jedan od najvećih filozofa tadašnjeg i današnjeg doba, Aristotel, med je opisao kao rosa pročišćena od zvijezda i duge. Pitagora je vjerovao da med može produžiti život i učvrstiti moć ljudskog duha. Rimski vojnici su koristili med za zacijeljivanje rana zadobivenih tijekom bitke. <sup>(2)</sup>

Grčki liječnik Hipokrat, otac znanstvene medicine, prvi je pisao baš o ljekovitim svojstvima meda i njegovoj upotrebi. Vjerovao je da je med dobar kod infekcija kože, ranavanja i otvorenih rana. Med je u jednom razdoblju prihvaćen čak i kao valuta za plaćanje poreza umjesto zlata. Nakon Julija Cezara, njemački državljani su čak u 11. stoljeću porez na imovinu plaćali pčelinjim voskom i medom. <sup>(2)</sup>

Med se zove čudom. Ni moderna kemija nije uspjela u potpunosti rasvijetliti kako je moguće da možemo pronaći med star tisuće i tisuće godina, a on nije pokvaren. Pretpostavka je da je razlog tome njegov nizak pH (3,2-4,5) i vrlo nizak sadržaj vode, što stvara nepovoljne uvjete za razvijanje i razmnožavanje mikroorganizama. <sup>(3)</sup>



*Slika 1.1. Med<sup>(2)</sup>*



*Slika 1.2. Motiv urezan u kamenu pčela i meda iz doba drevnog Egipta<sup>(3)</sup>*

## **1.2. Kemijski sastav meda**

U medu ugljikohidrati čine gotovo 82%. Od toga u udjelu ugljikohidrata imamo 38,2% fruktoze, 31% glukoze, 9% disaharida i ostalo su maltoza, saharoza, izomaltoza, maltuloza, saharoza i kibioza.

Med je vrlo složen spoj, uz šećere sadrži vodu, anorganske i organske spojeve. Sastav nam se mijenja sukladno s zemljopisnim i botaničkim podrijetlom meda. Primjerice, mineralni sastav meda može otkriti o kojoj vrsti tla se radi jer biljke s kojih se med sakuplja u sebi imaju karakterističan sastav minerala s tog područja. Danas je vrlo bitna procjena tih



parametara kako bi se moglo utvrditi s kojeg područja dolazi taj med, jer se pojavilo mnogo “umjetnih” medova.

Med se danas analizira pomoću sadržaja 13 glavnih elemenata i elemenata u tragovima u medu. Analitička kemija teži da se dobiju najpouzdaniji rezultati analiza. Primjenjuju se sofisticirane instrumentalne tehnike. Cilj je potvrditi analitičku metodu za kvantitativno određivanje 13 elemenata u medu primjenom tehnike induktivno spojene spektrometrija mase plazme. Takva metoda se danas skraćeno zove ICP-MS. U ovoj metodi mogu postojati smetnje, odnose se na matrične učinke, odljev, stabilnost i čimbenike koji utječu na stabilnost u metodi ICP-MS. Visoke koncentracije matrice često rezultiraju smetnjama u matrici ili spektralnim interferencijama iz poliatomskih iona. Smetnje se mogu djelomično ukloniti ili umanjiti jednadžbom korekcije smetnji ili alternativnim izotopima.<sup>(4)</sup>

### **1.2.1. Proteini i aminokiseline**

Kao što je već navedeno, med u sebi sadrži razne enzime, ključna je invertaza. Invertaza pretvara saharozu u glukozu i fruktozu. Još su tu i glukozidna oksidaza, koja razgrađuje peroksid nastao glukoznom oksidazom do vode i kisika. Kisela fosforilaza koja uklanja neorganski fosfat iz organskih fosfata. Od 20 aminokiselina, med ih sadrži čak 18 od kojih je najbogatija prolin.<sup>(4)</sup>

### **1.2.2. Vitamini, minerali, antioksidanti i ostali spojevi**

U medu nam dominira vitamin B koji nalazimo u riboflavinu, niacinu, folnoj kiselini, vitaminu B6 i pantotenskoj kiselini. Tu nam je i askorbinska kiselina (vitamin C). Flavonoidi su glavni antioksidanti u medu, od kojih je u najvećem udjelu pinocebrin, koji kasnije igra glavnu ulogu u izradi propolisa. Upravo su antioksidansi ti koji čine med tako čudesnim, zdravim i ljekovitim jer je njihov pozitivan učinak na ljudski organizam dokazan.

U medu imamo butansku, limunsku, jantarnu, mliječnu, jabučnu, mravlju i octenu kiselinu, ali to je lista samo najbitnijih sastojaka. Med u svom sastavu zapravo ima niz aromatskih kiselina. <sup>(4)</sup>

### 1.2.3. Energetska i nutritivna vrijednost meda

Med je prihvaćen kao hrana i kao lijek, još od davnih vremena i od strane svih civilizacija. Šećeri koje u medu pronalazimo u najvećem postotku, daju najviše energije. Prirodni šećeri, poput onih iz meda, puno su energetski vrijedniji od umjetnih zaslađivača. Najzastupljeniji šećer u medu je fruktoza. <sup>(5)</sup>

Tablica 1.1. Energetske i nutritivne vrijednosti meda u 100g<sup>(5)</sup>

| Nutrijent             | Mjerna jedinica | Količina |
|-----------------------|-----------------|----------|
| Energetska vrijednost | kcal/kJ         | 308/1287 |
| Voda                  | g               | 23.1     |
| Proteini              | g               | 0.4      |
| Ugljikohidrati        | g               | 75.5     |
| Masti                 | g               | 0        |
| Vitamin A             | mg              | 0        |
| Vitamin B1            | mg              | 0        |
| Vitamin B2            | mg              | 0.03     |
| Vitamin B6            | mg              | 0.05     |
| Vitamin C             | mg              | 3.2      |
| Natrij                | mg              | 7        |
| Kalij                 | mg              | 50       |
| Kalcij                | mg              | 5        |
| Fosfor                | mg              | 20       |
| Željezo               | mg              | 1.3      |
| Magnezij              | mg              | 2        |
| Bakar                 | mg              | 0.09     |
| Cink                  | mg              | 0.6      |

### 1.3. Vrste meda

Med danas dobiva ime po biljci od koje su ga pčele proizvele. U kontinentalnom dijelu Hrvatske najcijenjeniji su med od bagrema, pitomog kestena, lipe i planinskog vrijeska. U primorskim krajevima to je med od kadulje, vrijeska i lavande. Tamne vrste meda, poput onog od kestena, u sebi sadrže više mineralnih soli nego svijetli med. Tamni medovi su dokazano više alkalni pa se preporučavaju osobama s želučanim refluksom i sličnim stanjima kako ne bi negativno utjecao na njihovo patološko stanje u organizmu. Ljekovitost svake vrste meda je različita. Odnosno, ljekovitost potječe od biljke od koje je pčela proizvela med. Poznato je iz narodne medicine da čajevi od lipe i kadulje pomažu kod respiratornih problema. Tako i med od lipe i kadulje se preporučuje plućnim bolesnicima ili za bilo kakve respiratorne probleme. Med od lavande smiruje. U tamnom medu imamo i povećanu koncentraciju željeza pa se isti preporučuje osobama koje su anemične, odnosno slabokrvne. U globalu med dijelimo na dvije velike skupine – cvjetni i šumski med. Šumski med nastaje tako da pčele sakupljaju nektar koji pokupe na drveću. Šumski med je uvijek lošije kvalitete, tamniji i u sebi ima više minerala. Cvjetni med, kako i naziv kaže, pčele proizvode od nektara direktno sa cvjetova. <sup>(6)</sup>

Neke od vrsta meda su:

- **Heljdin med** (*Fagopyrum esculentum* L.) – vrlo oštra mirisa i okusa. Najtamniji je među cvjetnim medovima i nikad se ne kristalizira u potpunosti. Specifičan je za područje Međimurja i Zagorja.
- **Kaduljin med** (*Salvia officinalis* L.) – dobar za respiratorne probleme i primjenjuje se kod prehlade. Isto tako, omogućuje da bolesnik osjeća da mu se brže vraća imunitet. Hrvatski kaduljin med je među najkvalitetnijim u svijetu zbog svog izuzetnog sastava i ljetkovitih svojstava. Ima velik utjecaj na jačanje imuniteta, što je danas u urbanom načinu život postala vrlo bitna karakteristika.



*Slika 1.3. Dalmatinski kaduljin med<sup>(7)</sup>*

- **Lavandin med** (*Lavandula officinalis* L.) – može biti tamnije i svjetlije boje. Dobar je kod alergičara na pelud, ali bi ga trebale takve osobe uzimati svaki dan prije proljetnog perioda kada je koncentracija peludi u zraku najveća.
- **Kestenov med** (*Castanea sativa* L.) – prepoznatljivog je mirisa i karakterističnog je gorkog okusa. Izuzetno je tamne boje, a intenzitet boje mu ovisi o godišnjem dobu. Odličan je kod bolesti probavnih organa kao što je želudac, jetra ili žuč. Dokazano je njegovo djelovanje kod žutice ili npr. poslije operacije žuči.



*Slika 1.4. Kestenov med<sup>(8)</sup>*

- **Lipov med** (*Tilia grandifolia* L.) – gotovo je proziran, te je vrlo blagog okusa. Ugodna je, ali vrlo blagog mirisa. Ima vrlo bitnu ulogu u izbacivanju štetnih tvari iz organizma jer ubrzava i pospješuje metabolizam. Pomaže i kod respiratornih problema, točnije kod iskašljavanja. Ne smiju ga previše konzumirati osobe s bolesti krvnih žila i srce, jer kako ubrzava metabolizam, tako ubrzava i rad srca.
- **Med od jelove medljike** – zelenkaste nijanse, finog okusa i ugodnog mirisa. Među najcjenjenijim medovima je. Pčele ga skupljaju s lisnatih uši koje pronalazimo u jelovim šumama.
- **Suncokretov med** – izrazito žute boje, malo trpka okusa. Suncokretov med je među vrstama meda koje se izrazito brzo kristaliziraju. Najviše uspijeva kod nas u Slavoniji.
- **Vrbov med** (*Salix* L.) – isto tako jedan od medova koji se izrazito brzo kristaliziraju. Žute je boje, no, nakon što se kristalizira postane sivkaste boje.

#### 1.4. Kristalizacija i čuvanje meda

Jedan od glavnih dokaza da je med prirodnog podrijetla je taj što se svaki med nakon određenog vremena kristalizira. To je njegovo prirodno svojstvo. Brzina kako će se ono odvijati nam ovisi o vrsti meda. Nekim vrstama meda je potrebno i nekoliko godina da bi se kristalizirali.

Med se vrlo lako može vratiti u tekuće stanje, ali taj proces se ne smije odvijati pri visokim temperaturama. Naime, na visokim temperaturama med gubi svoja bitna prirodna svojstva. Maksimalna temperatura na kojoj se smije vršiti dekrizalizacija meda je oko 40 °C. To je zapravo jedan od razloga zašto su stari ljudi govorili da se med ne smije stavljati u vrući čaj. Najbolja dekrizalizacija se može napraviti u mikrovalnoj pećnici, jer mikrovalovi ne uzrokuju promjene u strukturi tvari.<sup>(4)</sup>



*Slika 1.5. Djelomično kristaliziran med<sup>(10)</sup>*

Prostorija u kojoj se čuva med ne smije biti vlažna jer med lako upija vlagu, tako i neželjene mirise. Relativna vlažnost ne smije biti viša od 80%. Nije potrebno skladištenje na niskim temperaturama, osim što se na nižim temperaturama pospješuje kristalizacija. Kako bi se med mogao gotovo vječno skladištiti, u njemu ne bi smjelo biti preko 20% vlage. Na taj način se omogućuje da gljivice i bakterije nemaju gotovo nikakve uvjete za preživljavanje. Još jedan od “mitova” je da se med ne smije grabiti s metalnom žlicom. To je djelomično točno. Ne preporuča se korištenje metalnih predmeta uz med, tako ni skladištenje meda u metalnim spremnicima. Razlog tome je što organske kiseline i metali mogu reagirati s onima iz spremnika, žlice ili slično.

### **1.5. Ljekovita svojstva**

Znanstveno je dokazano da ljekovita svojstva iz meda u krvotok dolaze gotovo sedam minuta nakon konzumiranja. Med brzo tijelu vraća energiju zbog svog visokog sadržaja ugljikohidrata. No, nisu ugljikohidrati i energija koju oni pružaju jedino ljekovito svojstvo meda. Dokazano je da med jača imunitet, antibakterijski djeluje, djeluje protiv stresa, pozitivno djeluje na probavni trakt, iznosi toksične tvari iz organizma, ima utjecaj u obnovi tkiva, poboljšava cirkulaciju tako da jača srčani ritam i radnu snagu srca. <sup>(11)</sup>

Med se ne smije konzumirati u prevelikim količinama. Ima visok sadržaj ugljikohidrata, koji može brzo zasititi organizam ugljikohidratima što uzrokuje nepravilan rad određenih organa. Na određenim prostorima primjećeno je da u medu imamo velike količine sumpora, najčešće u obliku  $SO_2$ . Takav med nije zdrav za konzumiranje zbog negativnog

djelovanja sumpora u ljudskom organizmu. Predloženo je da se, zapravo pomoću pčela, može kontrolirati zagađenost na određenim područjima. To je tzv. biomonitoring. Danas je biomonitoring vrlo bitna grana praćenja kakvoće zraka. Pomoću njega se može pratiti zagađenost pesticidima, metalima i organskim zagađivačima. <sup>(12)</sup>

## 1.6. Fluoridi

Fluor označavamo sa simbolom F, atomski broj mu je 9, a atomska masa mu je 18,9984. Fluor je jedan od najreaktivnijih elemenata u periodnom sustavu elemenata zbog svoje izrazite elektronegativnosti.

Elektronegativnost: 3,98

Talište: -219,6 °C

Poljski centar za istraživanje je otkrio da ljudi danas najveću količinu fluorida unesu preko alkoholnih pića. Alkoholna pića s manjim udjelom alkohola u sebi sadržavaju veću koncentraciju fluorida. Alkoholna pića poput vodke, rakija i sl. sadrže najnižu koncentraciju fluorida. Pića s najvećim koncentracijama fluorida su čaj, pivo i vino. Fluora ima i u namirnicama kao što je krumpir, jaja, med, špinat, mrkva i žitarice. <sup>(13)</sup>

Bolest koju uzrokuje prekomjerni unos fluorida nazivamo fluoroza desni. To je razvojni poremećaj na zubnoj caklini. U određenim područjima veće količine fluorida nalazimo i u pitkoj vodi. Fluoroza cakline može katkad stvarati žućkaste jamice u caklini. Predoziranje fluorom može uzrokovati i skeletnu fluorozu. Dolazi do povećane tvrdoće kostiju, što stvara bolove u kostima i zglobovima. Višak fluora ima i neurološki utjecaj. Može utjecati na funkcioniranje središnjeg živčanog sustava, stvara teškoće u koncentraciji i pamćenju i u kritičnim predoziranjima, paralizu. Zbog toga je bitno određivanje fluorida u prehrani koja se koristi na dnevnoj bazi. Med se katkad preporuča konzumirati barem jednom dnevno i ne bi bilo poželjno da su u njemu velike koncentracije fluorida. <sup>(14)</sup>

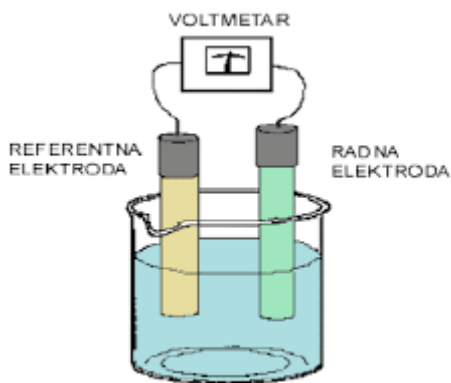
No, fluor ima važnu biološku funkciju u kostima i zubima. Tamo sudjeluje u mineralizaciji tako što pospješuje taloženje kalcija, koji povećava otpornost tkiva. Fluor sprječava taloženje kalcija u mekim tkivima, poput ligamenata zglobova, gdje nije poželjno da dođe do okoštavnja.

Dnevna potreba za fluorom je oko 1,5 do 4 mg dnevno, a maksimalna doza oko 2,5 mg.<sup>(14)</sup>

### 1.7. Potenciometrija

Potenciometrija obuhvaća sve analitičke metode koje se temelje na mjerenju potencijala. Mjeri se razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Ključna činjenica je da tokom mjerenja napona kroz ćeliju ne teče struja. To se mjeri pomoću osjetljivih mjernih uređaja koje nazivamo voltmetri i potenciometri.

Kod potenciometrijskih mjerenja prepoznamo dvije vrste elektroda: indikatorska elektroda i referentna elektroda. Kao referentne elektrode najčešće se koristi kalomel elektrodu ili srebro/srebrov klorid elektroda. Selektivne (membranske) elektrode i kovinske elektrode su dvije temeljne vrste indikatorskih elektroda. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi.<sup>(15)</sup>

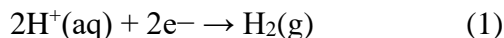


Slika 1.6. Elektrolitska ćelija<sup>(16)</sup>

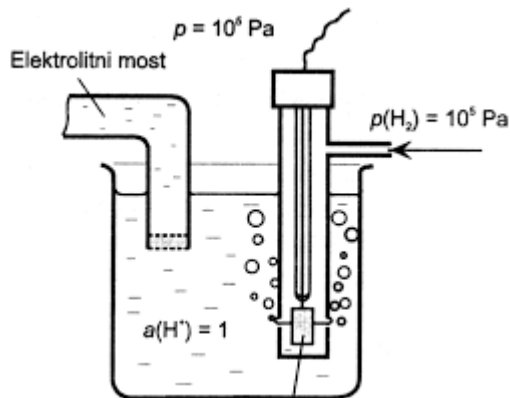


### 1.7.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda je najčešće korištena referentna elektroda. Sastoji se od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1. Kroz otopinu se propušta plinoviti vodik pod atmosferskim tlakom (101 325 Pa). Reakcija na standardnoj vodikovoj elektrodi je :



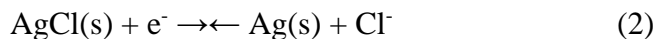
Dogovoreno je da redok-potencijal ove elektrode uvijek, pri svim temperaturama bude  $E = 0,000 \text{ V}$ . Standardna vodikova elektroda je uvijek spojena kao anoda. Na anodi se odvija reakcija oksidacije, a na katodi reakcija redukcije. Zatim se pomoću standardne vodikove elektrode može određivati potencijal elektrode koja je kao katoda.<sup>(17)</sup>



Slika 1.7. Standardna vodikova elektroda<sup>(18)</sup>

### 1.7.2. Elektroda srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda

Srebro/srebrov klorid elektroda je vrlo jednostavna, neotrovna, stabilna i jeftina referentna elektroda. Najčešće je punjena zasićenim kalijevim kloridom, ali se može puniti i onim nižih koncentracija. Njena polureakcija je:



Kalomel elektroda se sastoji od žice od platine koja je uronjena u pastu od žive ili živinog (I) klorida. U tome svemu je još pristuna zasićena otopina kalijeve klorida. <sup>(17)</sup>

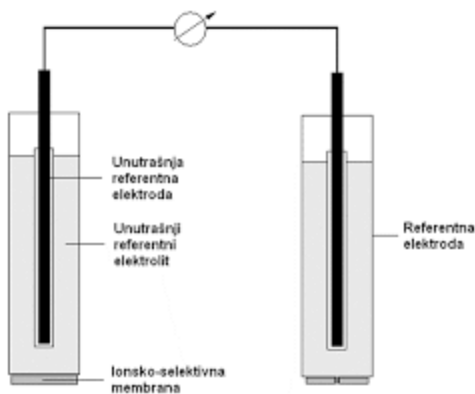


Slika 1.8. Kalomel elektroda<sup>(19)</sup>

## 1.8. Ionsko-selektivne elektrode

Takve elektrode služe za selektivno određivanje samo jedne ionske vrste ili jedne moluke u cijeloj otopini. Ionsko-selektivne elektrode su dobre za mjerenje koncentracija hranjivih soli u tlu. Od otkrića ionsko-selektivnih elektroda, pa sve do danas, one su nam jedan od najznačajnijih senzora u analitičkoj kemiji. Znanstvenici i dalje intenzivno rade na tom području kako bi se mehanizam ovakvih elektroda doveo do savršenstva. Njihova primjena je danas već poprilično opsežna. Koriste se u analitičkoj kemiji, kliničkoj kemiji i kemiji okoliša, gdje igraju vrlo bitnu ulogu.

Njihove prednosti naspram ostalih tipova senzora su: brz odaziv, niska nabavna cijena, rad bez utjecaja mutnoće ili boje, vrlo široko koncentracijsko područje, jednostavna uporaba u raznim analitičkim postupcima. Njihova točnosti u industrijskim sustavima je od  $\pm 5\%$  do  $\pm 10\%$ , zbog toga što su tamo temperaturne razlike vrlo intenzivne.



*Slika 1.9 Općeniti izgled ISE*

ISE se dijele na dvije vrste, a to su: elektrode s nekristalnom membranom i elektrode s kristalnom membranom.<sup>(20)</sup>

### **1.8.1. Elektrode s nekristalnom membranom**

Aktivne komponente njihovih membrana su ionske ili nenabijene tvari. Nosač membrane je uvijek inaktivan, te može biti porozan ili neporozan (npr. PVC).<sup>(21)</sup>

#### **1.8.1.1. Elektrode s mobilnim prenosiocem**

Mobilni prenosilac je obično tekuća membrana. Svrstavamo ih u tri skupine: membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac – osjetljive su na promjenu aktiviteta, membrane koje sadrže pozitivno nabijeni prenosilac i membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac.<sup>(21)</sup>

### **1.8.2. Elektrode s kristalnom membranom**

Njihova membrana sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih elektroda ovisi o konstanti topljivosti teško topljive soli. Točnije, ovakve elektrode će

biti selektivne za ione koji se nalaze u membrani. Elektrode s kristalnom membranom mogu biti heterogene ili homogene.<sup>(21)</sup>

### **1.8.2.1. Heterogene membrane**

Aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Silikonska guma ili neki polimerni materijali na bazi polietilena, poli(dimetil-silikana) ili poli(vinil-klorida) su nosivi materijali.

Pripravljaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom. Kada se to stvrdne, lijepi se na otvor plastičnog ili staklenog nosača. Električni kontakt nam omogućuje unutrašnja referentna elektroda i elektrolitna otopina. Elektrode s heterogenim membranama moraju prije upotrebe kondicionirati u otopinu iona za koje su selektivne. Membrane su općenito vrlo osjetljive i zahtjevaju pažljivo rukovanje.<sup>(21)</sup>

## **1.9. Princip rada ionsko-selektivnih elektroda**

Razlika potencijala kod ionsko-selektivnih elektroda najčešće nastaje na dodirnoj površini otopina-elektroda. Točnije, dolazi do izmjene iona iz otopine i iona u površinskom djelu membrane. Može se pojaviti i difuzijski potencijal, koji je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu dviju faza.

Membrane su karakterističnog izgleda što omogućuje izmjenu iona na obje strane membrane između dva elektrolita. Ta izmjena iona s obje strane nam upravo stvara razliku potencijala koja je bitna. Razlika potencijala ovisi o broju prijelaza iz jedne faze u kojoj je aktivitet iona veći u drugu fazu u kojoj je aktivitet iona manji. Dinamička ravnoteža se uspostavlja kada je brzina prijelaza iona jednaka s obje strane.

Kod idealnih membrana i uvjeta, razlika potencijala se računa pomoću sljedećeg izraza:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_{j,r}}$$

R – opća plinska konstanta

F – Faradayeva konstanta

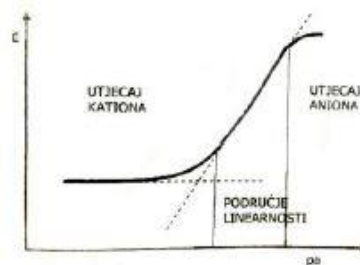
T – temperatura

$z_j$  – naboj aktivnih iona

$a_j$  – aktivitet aktivnih iona na jednoj strani membrane

$a_{j,r}$  – aktivitet istih iona na drugoj strani membrane

Relacija se poistovjećuje onoj na kovini, dakle, redok-reakciji. Razlika je u tome što se na membrani odvija samo izmjena iona, a ne redoks-reakcija. Teoretski je da ionsko-selektivne elektrode su selektivne samo za jednu ionsku vrstu. U stvarnosti to baš i nije tako. Na njihov potencijal utječu i na druge ionske vrste u otopini. Potencijal drugih ionskih vrsta se može zanemariti u slučaju kada je njihova koncentracija vrlo malena, pa se smatra da je utjecaj zanemariv. Koeficijent selektivnosti će najbolje reći koliko je korištena ISE sposobna selektirati ione. Kao i svaka elektroda, ISE također imaju svoju granicu detekcije. To je koncentracija iona u otopini kod koje elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala.<sup>(22)</sup>



Slika 1.10. Granica detekcije elektrode<sup>(23)</sup>

Nagib pravca u području gdje je funkcija linearna predstavlja promjenu potencijala po  $\log c$ .

$$dE / d \log c = 0.059 / z_j = S \quad (3)$$

### 1.10. Fluorid-ionsko selektivna elektroda

Kod fluorid-ionsko selektivne elektrode membrana je u čvrstom stanju. Kod membrana u čvrstom stanju je razlika u provođenju struje kroz membranu i u strukturi membranske faze. Aktivni centri ionske izmjene smješteni su unutar membrane i oni ne pokazuju nikakvu pokretljivost. <sup>(24)</sup>

Za FISE koriste se monokristali lantanovog fluorida. Monokristal lantanovog fluorida nije imao zadovoljavajuću vodljivost pa se morao dopirati s ionima europija. Razlog male vodljivosti lantanovog fluorida je njegova niska konstanta topljivosti. Posljedica malene konstante topljivosti je različita energija kristalne rešetke kod polikristaličnih materijala i monokristala. Polikristalični materijali imaju puno veće konstante produkta topljivosti. Problem kod ovakvog modela FISE je što je uočena interferencija hidroksidnih iona.  $\text{OH}^-$  ioni su mogli vrlo lako prodirati u kristalnu rešetku lantanovog fluorida. Prodiranje hidroksidnih iona u otopini je uzrokovalo oslobađanje fluoridnih iona, što je odmah uzrokovalo promjenu potencijala u otopini. Dakle, određivanje je bilo bitno ne provoditi pri visokim pH, kada je koncentracija hidroksidnih iona u otopini visoka. Idealan pH je 5-5,5 uz primjenu TISAB-a kao pufera. TISAB ne služi samo kao pH pufer, nego kao tzv. ionski pufer i kao sredstvo za kompleksiranje metalnih iona. <sup>(24)</sup>

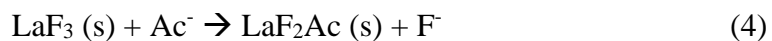
#### 1.10.1. Životni vijeki FISE

Što više koristimo ovu elektrodu, njen elektrodni odziv će postajati slabiji i sporiji do trenutka kada elektroda više nije za primjenu. S vremenom se dokazalo da elektroda gubi odziv zbog ishlapljivanja unutrašnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Ako se obnovi elektrolit, njen odziv ponovno postaje dobar. Mertens i njegovi suradnici su tada kao

unutrašnji elektrolit upotrebljavali otopinu HCl,  $c(\text{HCl}) = 1\text{M}$  s 1-2 kapi  $\text{AgNO}_3$ . Karakteristike odziva su bile gotovo iste kao one kod komercijalne elektrode. <sup>(24)</sup>

### 1.10.2. Utjecaj acetatnog pufera

Eksperimentalno se dokazalo da prisutnost acetat može utjecati na izgled krivulje kalibracije. Pretpostavlja se da je razlog tome što lantan i acetat tvore kompleks – lantan-acetat kompleks ili da nastaje talog  $\text{LaF}_3\text{Ac}$ . Pojava taloga ili kompleksa uzrokuje promjenu iona na membrani, odnosno fluorid se istiskuje iz membrane po reakciji:



Otkriveno je da se taj utjecaj može umanjiti ako se pH održava iznad vrijednosti od 3,6 dodatkom male količine  $\text{La}(\text{NO}_3)$  ili samo dodatkom suviška nitrat iona u otopinu.

## 2. PREGLED LITERATURE ZA ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU POTENCIOMETRIJSKI

1984. godine u Washingtonu, SAD, napravljeno je prvo potenciometrijsko određivanje fluorida u medu pomoću ionsko-selektivne elektrode. Mayer, Lunden i Weinstein su određivali fluoride jer ih je zanimalo utjecaj koncentracije fluorida na pčele, te mijenja li se njegova koncentracija s obzirom na područje s kojeg su skupljali uzorke meda. Med s područja gdje je topionica aluminijska imao je visoku koncentraciju fluorida. Visoka koncentracija fluorida u medu, živim i uginulim pčelama te godine uzrokovala je zabrinutost da fluoridi uzrokuju veću smrtnost među pčelama. Znanstveno su potvrdili da plinoviti fluoridi koji su nošeni zrakom utječu na rast, kvalitetu i produktivnost biljaka i životinja. Fluoridi tada još nisu bili niti uvršteni u kemijski sastav meda.<sup>(33)</sup>

1988. godine određivanje fluorida u medu provelo se u Finskoj. Fluoridi su određivani ionsko-selektivnom elektrodom. Uzorci meda su uzeti s 50 različitih lokacija diljem Finske. Elektroda je Orion 94-09 povezana s ionizatorom i 90-01-00 referentnom elektrodom. Kao pufer korišten je natrijev citrat/HCl pufer pH=5.6. Svaki odziv je mjereno dok promjena nije bila više od 0.1 mV/min, što je prosječno trajalo 20 minuta. Dobivene koncentracije fluorida u uzorcima meda ukazale su da su koncentracije najviše u okruženju većih, urbanih gradova gdje se pretpostavlja da je uzrok tome veća zagađenost zraka.<sup>(32)</sup>

Studenti s različitih sveučilišta u Italiji su 2014. godine određivali fluoride u tri vrste meda s čak 30 različitih lokacija na Sardiniji, Italija. Koristili su se klasičnim pristupom, odnosno ionsko-selektivnim elektrodama kako bi odredili koncentraciju fluorida u svakom uzorku. Svaki uzorak su barem dva puta analizirali. U svom radu raspravljaju i o problemu stvaranja metalnih kompleksa kao što su  $[AlF]^{2+}$ ,  $[AlF_2]^+$  i  $[FeF]^{2+}$ . Zamjenu liganada su postigli dodavanjem male količine EDTA u uzorak kako bi se fluorid iona zamjenio i istisnuo iz metalnog kompleksa. Preciznost metode im je iznosila oko 9,1%. Za fluorid ionsko-selektivnu elektrodu koristili su model DX219, Mettler Toledo, Švicarska. Vrijednost ponovljivosti eksperimenta je određena pomoću Horwitz teorije. Horwitz teorija je funkcija koncentracije analita izražena kao maseni udio. HorRatr vrijednost

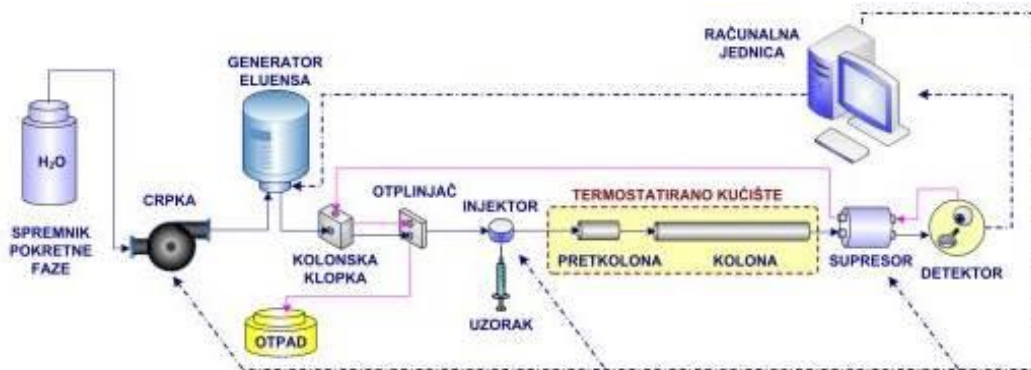


njihovog određivanja je 0,6, što je ispod prihvatljive granične vrijednosti ponovljivosti od 1,5. <sup>(30)</sup>

Na Kemijsko tehnološkom fakultetu u Splitu se 2019. godine provelo određivanje fluorida u medu u 12 različitih vrsta meda s područja Republike Hrvatske. U analizi je korišten TISAB pufer pH=5,5 kao i u prethodno navedenom laboratorijskom istraživanju. I. Munitić je koristila EDTA, kako bi se osiguralo da se svi fluoridni ioni oslobode iz metalnih kompleksa, kako bi rezultati dobiveni na ionsko-selektivnoj elektrodi bili što točniji. Fluorid ionsko-selektivna elektroda je FISE elektroda, Mettler Toledo, Švicarska. Elektroda je slijedila linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida  $10^{-6}$  mol/L. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 52,44mV, što je nešto niže od teoretske vrijednosti od 59mV. <sup>(35)</sup>

Osim ova četiri određivanja fluorida u medu, nema više radova i literature o istom. Fluoridi u medu se mogu odrediti pomoću još nekoliko analitičkih metoda.

Fluoride možemo određivati pomoću niza metoda. Jedna od njih je ionska kromatografija. Kromatografija je fizikalno-kemijska metoda odjeljivanja u kojoj se sastojci razdjeljuju između dviju faza, kod koje je jedna faza nepokretna, dok se druga kreće tzv. pokretna faza. Ionska kromatografija je već dugi niz godina prihvaćena kao standardna analitička tehnika. Njena popularnost danas sve više raste, jer prati ostale tehnike tekućinske kromatografije kao što je trend umanjivanja sustava. U ionskoj kromatografiji može se koristiti voda kao pokretna faza koja se iz spremnika crpi visokotlačnom crpkom s prigušivačem pulsova i ona se potiskuje dalje kroz sustav. Eluens dobivamo elektrolitičkim putem u računalno kontroliranoj jedinici za generiranje eluensa iz kojeg moramo ukloniti i potencijalno prisutne plinove. Uzorak u eluens uvodimo u injektorskoj jedinici. Tok biva nošen kroz kromatografsku pretkolonu i kolonu, unutar kojih dolazi do odjeljivanja sastojaka uzorka. Signal detektora sakuplja se i obrađuje na računalnoj jedinici spojenoj na aparaturu. Ovom metodom se također vrlo lako možemo koristiti za određivanje fluorida, jer pruža veliki izbor detektora na kraju svoje kolone. Rezultati su joj izrazito precizni i vrijeme samog mjerenja je vrlo kratko. Još jedna od prednosti je što je potrebna vrlo mala količina uzorka za obradu i dobivanje vrlo preciznih podataka. <sup>(27)</sup>

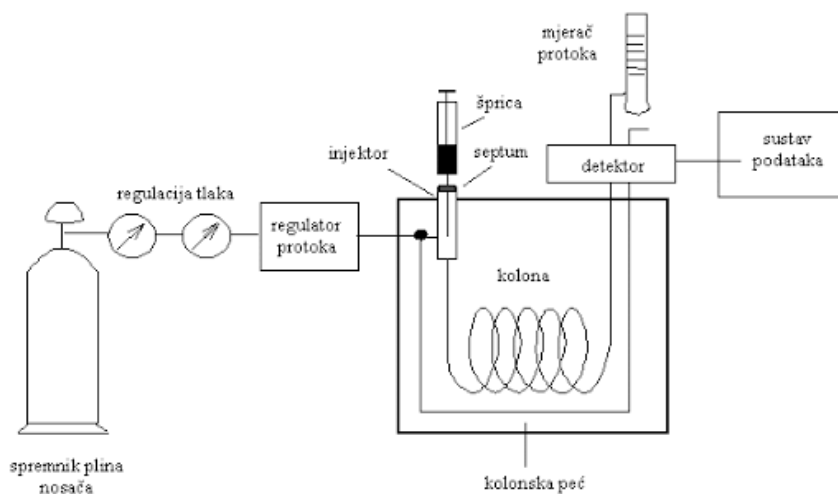


Slika 3.1. Shema modernog ionsko kromatografskog sustava

Fluoride možemo određivati i kolorimetrijskim metodama. Kolorimetrijske metode se često koriste za određivanje sastava određenih iona u prehrambenim proizvodima. Kolorimetrija je znanost koja se bavi brojčanim opisom boja. Omogućuje podudaranje boja upotrebom raznih uređaja. Spektrofotometrija i kolorimetrija danas najčešće dolaze u kombinaciji. Nakon obrade uzorka kolorimetrijskim metodama, uzorak najčešće podvrgnemo spektrofotometrijskom određivanju kako bi dobili rezultate. Uzorak koji se želi ispitati stavljamo na podložak iznad izvora svjetlosti. Ovisno o bojama i sastavu uzorka, uzorak će apsorbirati dio spektra, a ostatak reflektirati i kroz optiku poslati do senzora. Procesor na kraju služi kao detektor i obrađuje dobivene podatke. Kolorimetrija se dosta koristi u obradi bioloških materijala, gdje se često koriste Bradford i Lowry metode. Pomoću njih se može odrediti vrlo točno koncentracija određenih proteina.

Plinska kromatografija (GC) je još jedna od metoda pomoću koje se može određivati fluoride u nekom uzorku. Ključna činjenica plinske kromatografije je da može odvajati spojeve koji se mogu isparavati bez razgradnje. Najvažnija funkcija plinske kromatografije je za ispitivanje čistoće određene tvari ili odjeljivanje sastojaka smjese. U plinskoj kromatografiji mobilna faza je plin nosioc. To je obično inertni plin, koji neće reagirati ni sa čim iz uzorka kao što je helij ili dušik. Najčešće se kao plin nosioc koristi helij, iako je otkriveno da je vodik pogodan za odvajanje smjese. Stacionarna faza je mikroskopski sloj tekućine ili nekog polimera na krutoj podlozi. Plinoviti spojevi koji se analiziraju međusobno djeluju sa zidovima kolone, koji su obloženi stacionarnom fazom. Takav

princip rada uzrokuje eluciju svakog spoja u različito vrijeme i to se naziva vrijeme retencije spoja. Plinska kromatografija će se najmanje koristiti za obradu uzoraka gdje se želi odrediti koncentracija nekog specifičnog iona samo i još k tome kada je koncentracija tog iona izrazito niska. <sup>(29)</sup>



Slika 3.2. Shema plinske kromatografiji<sup>(29)</sup>

### 3. RASPRAVA

Potencijometrija je jedna od najjednostavnijih elektroanalitičkih metoda za analizu kationa i aniona u uzorcima. Jedna od najčešće korištenih elektroda u potencijometrijskim određivanjima fluoridnih iona je fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE), koja ima široku primjenu u analitičkim određivanjima počevši od okoliša do analiza u medicinskim laboratorijima. Fluoridi u medu su se do sad određivali uvijek pomoću fluorid ionsko-selektivnih elektroda iz nekoliko razloga. Fluorid ionsko-selektivna elektroda je vrlo pristupačna i jeftina metoda. Aparatura za FISE nije komplicirana i ne zauzima puno prostora. Isto tako, fluorid ionsko-selektivne elektrode se lako mijenjaju ako vrijeme odziva postaje dugo. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode je do  $10^{-6}$  vrijednosti koncentracija iona koji se određuje. Fluorid obično u medu nalazimo u ionskom obliku, što za određene metode, kao npr. plinska kromatografija nije preporučljivo. Vrlo bitna je i očekivana koncentracija fluorida u uzorku kod pripreme otopina uzoraka prije određivanja. Ostale metode bi vrlo lako mogle odrediti koncentraciju fluorida u uzorku meda ako uzorak nije zagađen. Med s područja gdje su u blizini velika industrijska postrojenja ili urbana područja s velikim brojem stanovnika i motornih vozila, u sebi sadrži veće koncentracije fluorida od pretpostavljenih prosječnih koncentracija. Veće koncentracije fluorida rezultirale bi krivim signalima i rezultatima, te bi se uzorci morali dodatno razrjeđivati. Samim dodatnim razrjeđivanjem trošimo više kemikalija i vremenski produljujemo određivanje. Niti jedno dosadašnje istraživanje nije dokazalo negativan utjecaj povišene koncentracije fluorida na pčele i med. Koncentracija je bitna ljudima jer je preporučena dnevna doza fluorida je 0.5 do 5mg. Koncentracije fluorida u medu su vrlo male i trebala bi se konzumirati velika količina da bi se dovelo do “predoziranja” fluoridima. Fluoridi u malim koncentracijama, bitni su za ljudsko zdravlje, a posebno u sprečavanju poremećaja kostiju.

Teško je govoriti što još može utjecati na koncentraciju fluorida u medu. Iz sljedećih rezultata se vidi da se koncentracija razlikuje ovisno o geografskom području s kojeg potječe med, kao i o samoj vrsti meda. Pretpostavlja se da različite vrste meda sadrže različite koncentracije fluorida ovisno o tome koliko biljka, od koje potječe med, može absorbirati fluorida.

Tablica 3.1. Dobivene koncentracije fluorida u 30 različitih uzoraka meda – King Suad University<sup>(30)</sup>

| Floral origin<br>Eucalyptus    | $C_{\bar{F}} \pm SD^a$<br>( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Floral origin<br>Thistle       | $C_{\bar{F}} \pm SD^a$<br>( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Floral origin<br>Strawberry tree | $C_{\bar{F}} \pm SD^a$<br>( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) |
|--------------------------------|---|--------------------------------|---|----------------------------------|---|
| EU1                            | 159 $\pm$ 1   | TH11                           | 28 $\pm$ 2 <sup>c</sup>                             | ST1                              | 25.8 $\pm$ 0.2 <sup>c</sup>                         |
| EU2                            | 47.4 $\pm$ 0.3                                      | TH12                           | 64 $\pm$ 2 <sup>c</sup>                             | ST2                              | 117 $\pm$ 1 <sup>c</sup>                            |
| EU3                            | 78.7 $\pm$ 0.2 <sup>c</sup>                         | TH13                           | 73 $\pm$ 2 <sup>c</sup>                             | ST3                              | 36 $\pm$ 1  |
| EU4                            | 298 $\pm$ 9 <sup>c</sup>                            | TH14                           | 34.7 $\pm$ 0.1                                      | ST4                              | 46.7 $\pm$ 0.4                                      |
| EU5                            | 160 $\pm$ 10 <sup>c</sup>                           | TH15                           | < 25 <sup>c</sup>                                   | ST5                              | 109.2 $\pm$ 0.3                                     |
| EU6                            | 363 $\pm$ 2 <sup>c</sup>                            | TH16                           | < 25  | ST6                              | 28 $\pm$ 1 <sup>c</sup>                             |
| EU7                            | 70 $\pm$ 2  | TH17                           | < 25  | ST7                              | 69.4 $\pm$ 0.2                                      |
| EU8                            | 101 $\pm$ 2 <sup>c</sup>                            | TH18                           | < 25 <sup>c</sup>                                   | ST8                              | 34.9 $\pm$ 0.7 <sup>c</sup>                         |
| EU9                            | 113 $\pm$ 3 <sup>c</sup>                            | TH19                           | < 25 <sup>c</sup>                                   | ST9                              | 61.5 $\pm$ 0.9 <sup>c</sup>                         |
| EU10                           | 68 $\pm$ 2  | TH10                           | < 25  | ST10                             | 43 $\pm$ 1  |
| EU <sub>AVK</sub> <sup>b</sup> | 146 $\pm$ 14  | TH <sub>AVK</sub> <sup>b</sup> | < 35 $\pm$ 2  | ST <sub>AVK</sub> <sup>b</sup>   | 57 $\pm$ 2  |

Talijanski studenti su potvrdili činjenicu da će se u različitim vrstama meda naći različite koncentracije fluorida. Ovisno o geografskom području, med koji se nalazio u okolici većih gradova na Sardiniji rezultirao je povišenom koncentracijom.

Tablica 3.2. Dobivene koncentracije 12 različitih uzoraka meda iz Hrvatske – Ivana Munitić- Završni rad<sup>(35)</sup>

| Med       | pF u 10mL<br>otopine | c (F <sup>-</sup> ) u 10ml<br>otopine | $\gamma$ (F <sup>-</sup> ) u 10ml<br>otopine( $\mu\text{g}$ ) | $\mu\text{g}(\text{F}^-)/\text{kg}$<br>meda |
|-----------|----------------------|---------------------------------------|---|---|
| Uzorak 1  | 5.4678               | 3.4049 $\times 10^{-6}$               | 0.6469  | 87.0252                                     |
| Uzorak 2  | 5.3725               | 4.2408 $\times 10^{-6}$               | 0.8058  | 110.9941                                    |
| Uzorak 3  | 5.3153               | 4.8379 $\times 10^{-6}$               | 0.9192  | 134.0059                                    |
| Uzorak 4  | 5.3916               | 4.0586 $\times 10^{-6}$               | 0.7711  | 102.4539                                    |
| Uzorak 5  | 5.3344               | 4.6300 $\times 10^{-6}$               | 0.8797  | 116.3753                                    |
| Uzorak 6  | 5.4297               | 3.7174 $\times 10^{-6}$               | 0.7063  | 96.8481                                     |
| Uzorak 7  | 5.4678               | 3.4049 $\times 10^{-6}$               | 0.6469  | 85.1614                                     |
| Uzorak 8  | 4.9149               | 1.2164 $\times 10^{-5}$               | 2.3112  | 308.5361                                    |
| Uzorak 9  | 5.6204               | 2.3964 $\times 10^{-6}$               | 0.4553  | 62.7538                                     |
| Uzorak 10 | 5.2581               | 5.5189 $\times 10^{-6}$               | 1.0486  | 144.9897                                    |
| Uzorak 11 | 5.6013               | 2.5040 $\times 10^{-6}$               | 0.4758  | 63.4430                                     |
| Uzorak 12 | 5.2390               | 5.7667 $\times 10^{-6}$               | 1.0957  | 145.852659                                  |

Uočeno je da svaki uzorak sadrži različite koncentracije fluorida, ovisno o vrsti i području na kojem je pčela sakupljala med. Najveću koncentraciju ima UZORAK 8 i ona iznosi

308, 53  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Dozvoljena granica fluorida u medu je nešto manja od 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Medna rosa sadrži najviše koncentracije fluorida, ali je i karakteristična vrsta meda. Medna rosa je izlučevina lisnih uši koje posebnim usnim aparatom sišu velike količine biljnog soka da bi zadovoljile svoje potrebe, a višak ugljikohidrata oslobađaju preko zadka u obliku medne rose. Mednu rosu zatim skupljaju pčele, koje od iste proizvode med.

#### 4. ZAKLJUČAK

Med je prirodan proizvod koji ljude koriste i konzumiraju već tisućama godina. Neka svojstva meda se nisu uspjela još niti danas u potpunosti znanstveno dokazati i objasniti.

Fluorid ionsko-selektivna elektroda se pokazala i dalje kao najbolja metoda za određivanje fluorida u medu. Razlog tome je što je vrlo prihvatljiva, aparatura nije glomazna i vrlo je jednostavna, nema velikog utroška skupih kemikalija i vrlo je precizna. FISE nam dobro služi kod određivanja koncentracija iona kojima je nepoznata koncentracija.

Usporedbom rezultata dobivenih o vrstama meda s područja Republike Hrvatske i više vrsta meda s područja Italije, prosječna koncentracija fluorida se pokazala nešto niža u Hrvatskoj. Još uvijek su to niske vrijednosti, koje ne mogu negativno utjecati na ljudsko zdravlje.

Različite vrijednosti koncentracija fluorida u ovisnosti o geografskom području iste vrste meda, indiciraju na to da bi se moglo određivati s kojeg je područja med. No, ipak za takvu konstataciju trebalo bi se znati i utvrditi dosta drugih parametara kao npr. postoji li u okolici tvornica koja može biljke dodatno zagađivati zrakom i utjecati na sastav meda.

## 5. LITERATURA

1. <http://www.zzjzpgz.hr/nzl/52/med.htm>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
2. [https://www.google.com/search?q=med&sxsrf=ALeKk01yqboGa0GASZKK1048pwj2Inqcvg:1600116453392&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiru7amwunrAhUC0BoKHRCUD30Q\\_AUoAXoECBoQAw&biw=1366&bih=663#imgrc=zcIOHM3Bou2t8M](https://www.google.com/search?q=med&sxsrf=ALeKk01yqboGa0GASZKK1048pwj2Inqcvg:1600116453392&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiru7amwunrAhUC0BoKHRCUD30Q_AUoAXoECBoQAw&biw=1366&bih=663#imgrc=zcIOHM3Bou2t8M)  
Pristupljeno: 20.8.2020.
3. <https://www.honeyassociation.com/about-honey/history>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
4. <http://ordinacija.vecernji.hr/zdravi-tanjur/hrana-kao-lijek/med-je-univerzalni-iscjelitelj/>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
5. <https://www.chemistryislife.com/the-chemistry-of-honey>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
6. <https://www.coolinarika.com/namirnica/med/nutritivna-tablica/>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
7. <https://www.krenizdravo.hr/prehrana/med-i-vrste-meda-kako-utjecu-na-zdravlje>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
8. <https://www.dalmatinski-med.com/proizvod/kadulja/#prettyPhoto/0/>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
9. [https://www.google.com/search?q=kestenov+med&sxsrf=ALeKk03ClFv84ISi1UqoPBGZdwYkkL4xfQ:1600085329708&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwi8wr-tzujrAhVBqaQKHViqC38Q\\_AUoAXoECAsQAw&biw=1366&bih=663#imgrc=a4PAxtkhGtdpsM](https://www.google.com/search?q=kestenov+med&sxsrf=ALeKk03ClFv84ISi1UqoPBGZdwYkkL4xfQ:1600085329708&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwi8wr-tzujrAhVBqaQKHViqC38Q_AUoAXoECAsQAw&biw=1366&bih=663#imgrc=a4PAxtkhGtdpsM)  
Pristupljeno: 20.8.2020.
10. <https://www.teklic.hr/lifestyle/zdravlje/istina-ili-mit-treba-li-se-med-uzimati-iskljucivo-drvenom-zlicom/141839/>  
Pristupljeno:20.8.2020.



11. [https://www.google.com/search?q=crystalization+of+honey&tbm=isch&ved=2ahUKEwiUxIeXz-jrAhUIZxoKHT56C6UQ2-cCegQIABAA&oq=crystalization+of+honey&gs\\_lcp=CgNpbWcQAzIGCAAQChAYOgQIIxAnOgIIADoECAAQQzoFCAAQsQM6BggAEAUQHjoECAAQGFDz0gFY-vUBYOz3AWgAcAB4AIABmwGIAckVkgEEMC4yM5gBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nwAEB&sclient=img&ei=L15fX9TwBIjOab70ragK&bih=663&biw=1366#imgrc=UwTgwLkwOgg6fM](https://www.google.com/search?q=crystalization+of+honey&tbm=isch&ved=2ahUKEwiUxIeXz-jrAhUIZxoKHT56C6UQ2-cCegQIABAA&oq=crystalization+of+honey&gs_lcp=CgNpbWcQAzIGCAAQChAYOgQIIxAnOgIIADoECAAQQzoFCAAQsQM6BggAEAUQHjoECAAQGFDz0gFY-vUBYOz3AWgAcAB4AIABmwGIAckVkgEEMC4yM5gBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nwAEB&sclient=img&ei=L15fX9TwBIjOab70ragK&bih=663&biw=1366#imgrc=UwTgwLkwOgg6fM)  
Pristupljeno: 20.8.2020.
12. <https://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/ljekovita-svojstva-meda>  
Pristupljeno: 20.8.2020.
13. *M. Ponikvar, J. Šnajder i B. Sedej*, Honey as a bioindicator for environmental pollution with SO<sub>2</sub>, *Apidologie*, **36** (2005) 403-409, doi: 10.1051/apido:2005027
14. *M. Goschorska, I. Gutowska, I. Baranowska-Bosiacka, M. E. Rać & D. Chlubek*, Fluorid content in alcoholic drinks, *Biological Trace Element Research*, **171** (2) (2016) 468-471, doi: 10.1007/s12011-015-0519-9
15. <http://dental4u.ba/zanimljivosti-2/fluoroza-zuba/>  
Pristupljeno: 4.9.2020.
16. *Radić Njegomir, Kukoč Modun Lea*, Uvod u analitičku kemiju, Zagreb, (2016.)  
orcid.org/0000-0001-5296-0810
17. [https://www.google.com/search?q=potencijometrijska+%C4%87elija&tbm=isch&ved=2ahUKewjlq-qP6-jrAhW9wQIHHcksA64Q2-cCegQIABAA&oq=potencijometrijska+%C4%87elija&gs\\_lcp=CgNpbWcQAzoECMqJzoCCAA6BQgAELEDOgYIABAFEB46BAgAEB46BggAEAAoQGDoeECAAQGFdshANYsoAEYPGBBGgAcAB4AIAB0AGIAawakgEGMS4yNS4xmAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWfAAQE&sclient=img&ei=fHtFX-X9Br2Di-gPydmM8Ao&bih=663&biw=1366#imgrc=rVLKZedZYCXhSM](https://www.google.com/search?q=potencijometrijska+%C4%87elija&tbm=isch&ved=2ahUKewjlq-qP6-jrAhW9wQIHHcksA64Q2-cCegQIABAA&oq=potencijometrijska+%C4%87elija&gs_lcp=CgNpbWcQAzoECMqJzoCCAA6BQgAELEDOgYIABAFEB46BAgAEB46BggAEAAoQGDoeECAAQGFdshANYsoAEYPGBBGgAcAB4AIAB0AGIAawakgEGMS4yNS4xmAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWfAAQE&sclient=img&ei=fHtFX-X9Br2Di-gPydmM8Ao&bih=663&biw=1366#imgrc=rVLKZedZYCXhSM)  
Pristupljeno: 4.9.2020.
18. *Dr. sc. Mirjana Metikoš-Huković*, Elektrokemija -Interni udžbenik, Zagreb, (2000.), 90-95

19. [https://www.google.com/search?q=standardna+vodikova+elektroda&sxsrf=ALeKk03VeeswTjni4iKzFvjAt\\_vG6RUnLg:1600093249352&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjsjvDt6-jrAhVKzqQKHdctDY4Q\\_AUoAXoECA4QAw&cshid=1600093262179619&biw=1366&bih=663#imgrc=ydxBgQdCSgLEHM](https://www.google.com/search?q=standardna+vodikova+elektroda&sxsrf=ALeKk03VeeswTjni4iKzFvjAt_vG6RUnLg:1600093249352&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjsjvDt6-jrAhVKzqQKHdctDY4Q_AUoAXoECA4QAw&cshid=1600093262179619&biw=1366&bih=663#imgrc=ydxBgQdCSgLEHM)  
Pristupljeno: 4.9.2020.
20. [https://www.google.com/search?q=kalomel+elektrod&tbm=isch&ved=2ahUKEwiJ04bM7ejrAhULwYUKHYV9DFgQ2-cCegQIABAA&oq=kalomel+elektrod&gs\\_lcp=CgNpbWcQAzICCAAyBggAEAgQHjIGCAAQCBAeOgQIIxAnOgUIABCxAzoECAAQQzoECAAQHjoGCAAQBR AeOgYIABAKEBhQk70FWOvLBWCZzgVoAHAAeACAAY8CiAHAEJIBBjA uMTUuMZgBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nwAEB&sclient=img&ei=E35fX8n9EIuClwSF-7HABQ&bih=663&biw=1366#imgrc=3eUbl6d8B1pqM](https://www.google.com/search?q=kalomel+elektrod&tbm=isch&ved=2ahUKEwiJ04bM7ejrAhULwYUKHYV9DFgQ2-cCegQIABAA&oq=kalomel+elektrod&gs_lcp=CgNpbWcQAzICCAAyBggAEAgQHjIGCAAQCBAeOgQIIxAnOgUIABCxAzoECAAQQzoECAAQHjoGCAAQBR AeOgYIABAKEBhQk70FWOvLBWCZzgVoAHAAeACAAY8CiAHAEJIBBjA uMTUuMZgBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nwAEB&sclient=img&ei=E35fX8n9EIuClwSF-7HABQ&bih=663&biw=1366#imgrc=3eUbl6d8B1pqM)  
Pristupljeno: 4.9.2020.
21. *S. Yu, F. Li, W. Qin*, Sensors and Actuator: B Chemical, Hybrid Journal, **221** (2011.), 918-920
22. *D. Carević*, Diplomski rad, PMF, Zagreb (1997.)
23. *Pavan M. V., Andrew R. Barron*, Physical Methods in Chemistry and Nano Science, Connexions, Rice University, **111** (48) (2020.)
24. [https://www.google.com/search?q=granica+detekcije+elektrode&sxsrf=ALeKk03ghQu7mmj0e6SWjTsgUWJ4AxbrMA:1600094563815&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwim6tTg8OjrAhWJ26QKHfdhBTMQ\\_AUoAXoECAsQAw&biw=1366&bih=663#imgrc=L-cVWAzFvb6KxM](https://www.google.com/search?q=granica+detekcije+elektrode&sxsrf=ALeKk03ghQu7mmj0e6SWjTsgUWJ4AxbrMA:1600094563815&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwim6tTg8OjrAhWJ26QKHfdhBTMQ_AUoAXoECAsQAw&biw=1366&bih=663#imgrc=L-cVWAzFvb6KxM)  
Pristupljeno: 8.9.2020.
25. *M.R. Ganjali, P. Matloobi, M. Ghorbani, P. Norouzi, M.S.-Niasari*, La(III) Slective Membrane Sensor Based on a New N-N Schiff Base, Bulletin of the Korean Chemistry Society **26** (2005) 38-42
26. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23158301/>  
Pristupljeno: 10.9.2020.
27. *T. Bolanča, Š. Ukić*, Ionska kromatografija, Zagreb, (2015), 4-6, 87
28. *Ana Marija Gospić*, Diplomski rad, FBK, Zagreb (2015)

29. [https://www.google.com/search?q=plinska+kromatografija&sxsrf=ALeKk02rZ7C3dwfZ3URcB7aMkQkyOxmfw:1600117480344&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj42I6QxunrAhUxyIUKHWvBCcYQ\\_AUoAXoECBQQAw&biw=686&bih=632#imgrc=EB3avYiN\\_PS\\_2M](https://www.google.com/search?q=plinska+kromatografija&sxsrf=ALeKk02rZ7C3dwfZ3URcB7aMkQkyOxmfw:1600117480344&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj42I6QxunrAhUxyIUKHWvBCcYQ_AUoAXoECBQQAw&biw=686&bih=632#imgrc=EB3avYiN_PS_2M)  
Pristupljeno: 12.9.2020.
30. *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, *Arabian Journal of Chemistry*, **11** (2015), 492-500
31. *Ivana Munitić*, Završni rad, KTF, Split (2019)
32. *Seppo Laurema, Anna-Liisa Varis*, The fluoride content of Finnish honey, *Agricultural and Food Science*, **59** (1987), 379-385,  
<https://doi.org/10.23986/afsci.72271>
33. *D.F. Mayer, J.D. Lunden, L.H. Weinstein Prosser*, Evaluation of fluoride levels and effects on honey bees, Washington, **21** (1987.)  
[https://www.fluorideresearch.online/213/files/FJ1988\\_v21\\_n3\\_p113-120.pdf](https://www.fluorideresearch.online/213/files/FJ1988_v21_n3_p113-120.pdf)  
pristupljeno: 19.9.2020.