

Potencijometrijsko određivanje fluorida u različitim vrstama piva proizvedenim u Hrvatskoj

Munitić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:460688>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-19**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

POTENCIJOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U RAZLIČITIM
VRSTAMA PIVA PROIZVEDENIM U HRVATSKOJ

DIPLOMSKI RAD

Ivana Munitić

Matični broj: 29

Split, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

**POTENCIJOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U RAZLIČITIM
VRSTAMA PIVA PROIZVEDENIM U HRVATSKOJ**

DIPLOMSKI RAD

Ivana Munitić

Matični broj: 29

Split, srpanj 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE UNIVERSITY STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN DIFFERENT BEER
TYPES PRODUCED IN CROATIA**

DIPLOMA THESIS

Ivana Munitić

Parent number: 29

Split, July 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij : Prehrambena tehnologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

Neposredni voditelj: Josip Radić, mag. chem.

Potencijometrijsko određivanje fluorida u različitim vrstama piva proizvedenim u Hrvatskoj

Sažetak:

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u pivima različitih vrsta potencijometrijski. Određena je koncentracija fluorida, volumni udio alkohola te pH u 30 uzoraka svijetlih i 19 uzoraka tamnih piva. Koncentracija fluorida sadržanog u analiziranim uzorcima piva određivana je metodom standardnog dodatka pri pH vrijednosti 5,5. Masene koncentracije fluorida u svim uzorcima piva su manje od 149,07 $\mu\text{g/L}$ a veće od 53,02 $\mu\text{g/L}$. Najveća masena koncentracija fluorida zabilježena je kod piva 5th element Beer Lela 179,90 μg fluorida/L uzorka iz Daruvarske pivovare. Najmanja masena koncentracija fluorida zabilježena je kod Bura Brew Optimist 48,61 μg fluorida/L iz Bura Brew Poreč pivovare. Pivo je kiseli prehrambeni proizvod i pH se kretao u području od 3,23 do 4,79. Udio alkohola kod svijetlih piva u rasponu od 0% do 6%, a kod tamnih piva su u rasponu od 2% do 7,5%. Sve analizirane pive imaju dozvoljenu koncentraciju fluorida koja u Hrvatskoj iznosi 1,5 mg/L što se slaže i sa vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO).

Ključne riječi: Fluorid, pivo, potencijometrija, ion-selektivna elektroda, metoda dodataka standarda

93 stranice, 24 slike, 63 tablice, 53 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: (21. Srpnja 2021.)

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: Food Technology

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 6.

Mentor: Full professor, PhD Bralić Marija

Master thesis imediate supervisor: Josip Radić, master of chemistry

Potentiometric determination fluoride in different beer types produced in Croatia

Abstract:

The aim of the study was to potentiometrically determine the concentration of fluoride in beers of different types. Fluoride concentration, alcoholic strength by volume and pH were determined in 30 samples of light and 19 samples of dark beers. The concentration of fluoride contained in the analyzed beer samples was determined by the method of standard addition at pH 5.5. Mass concentrations of fluoride in all beer samples are less than 149.07 $\mu\text{g} / \text{L}$ and higher than 53.02 $\mu\text{g} / \text{L}$. The highest mass concentration of fluoride was recorded in the beer 5th element Beer Lela 179.90 μg fluoride / L sample from Daruvar Brewery. The lowest mass concentration of fluoride was recorded at Bura Brew Optimist 48.61 μg of fluoride / L from Bura Brew Poreč brewery. Beer is an acidic food product and the pH ranged from 3.23 to 4.79. The alcohol content of light beers ranges from 0% to 6%, and dark beers range from 2% to 7.5%. All analyzed beers have a permitted concentration of fluoride in Croatia of 1.5 mg / L, which agrees with the values recommended by the World Health Organization (WHO).

Keywords: Fluoride, beer, potentiometry, ion-selective electrode, standard appendix method

Thesis contains: 93 pages, 24 figures, 63 tables, 53 references

Orginal in: Croatian defence

Committe:

1. Full prof. PhD Josipa Giljanović, chair person
2. Associate prof. PhD Ante Prkić, member
3. Full prof. PhD Marija Bralić, thesis mentor

Defence date: (21. July , 2021.)

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

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za kemiju okoliša Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Bralić, a neposrednim voditeljstvom Josipa Radića, mag.chem, u razdoblju od 6. 11. 2020. do 29. 6. 2021.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Mariji Bralić te asistentu Josipu Radiću na prihvaćanju mentorstva i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada kao i na uvijek ljubaznom pristupu. Veliko hvala mojim roditeljima, prijateljima i momku Mateu koji su bili uz mene tijekom cijelog školovanja.

Zadatak diplomskog rada

1. Odrediti udio alkohola, te pH u različitim vrstama piva
2. Potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u različitim vrstama piva
3. Usporediti sadržaj fluorida u svijetlim i tamnim pivima

Sažetak

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u pivima različitih vrsta potencijometrijski. Potencijometrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda uronjenih u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom uz određene ravnotežne uvjete. Analizirano je ukupno 49 uzoraka svijetlih i tamnih piva. Masene koncentracije fluorida u svim uzorcima piva su manje od 149,07 $\mu\text{g/L}$ a veće od 53,02 $\mu\text{g/L}$. Maksimalno dopuštene vrijednosti fluorida u vodi za piće prema važećim normama u Republici Hrvatskoj je 1,5 mg/L što se slaže sa vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). Najveća masena koncentracija fluorida zabilježena je kod piva 5th element Beer Lela 179,90 μg fluorida/L uzorka iz Daruvarske pivovare. Najmanja masena koncentracija fluorida zabilježena je kod Bura Brew Optimist 48,61 μg fluorida/L iz Bura Brew Poreč pivovare. Analizirana piva su unutar preporučenih granica. Prosječna masena koncentracija fluoridnih iona u ispitivanim uzorcima je bila niža od prosječne masene koncentracije koju su dobili znanstvenici s područja Tajlanda, Meksika, Kine i Vijetnama. Pivo je kiseli prehrambeni proizvod i pH se kretao u području od 3,23 do 4,79. Analize određivanja fluorida određivane su pri pH vrijednosti 5,5.

Ključne riječi: Fluorid, pivo, potencijometrija, ion-selektivna elektroda

Summary

The aim of the study was to potentiometrically determine the concentration of fluoride in beers of different types. Potentiometry is an electroanalytical method based on measuring the potential difference between electrodes immersed in an electrochemical cell with an electrolyte under certain equilibrium conditions. A total of 49 samples of light and dark beers were analyzed. Mass concentrations of fluoride in all beer samples are less than 149.07 $\mu\text{g} / \text{L}$ and higher than 53.02 $\mu\text{g} / \text{L}$. The maximum permissible values of fluoride in drinking water according to the applicable standards in the Republic of Croatia is 1.5 mg /L, which is in line with the values recommended by the World Health Organization (WHO). The highest mass concentration of fluoride was recorded in the beer 5th element Beer Lela 179.90 μg fluoride /L sample from Daruvar Brewery. The lowest mass concentration of fluoride was recorded at Bura Brew Optimist 48.61 μg of fluoride /L from Bura Brew Poreč brewery. The analyzed beers are within the recommended limits. The average mass concentration of fluoride ions in the tested samples was lower than the average mass concentration obtained by scientists from Thailand, Mexico, China and Vietnam. Beer is an acidic food product and the pH ranged from 3.23 to 4.79. Fluoride assays were performed at pH 5.5.

Keywords: Fluoride, beer, potentiometry, ion-selective electrode

Sadržaj

Uvod.....	1
1. Opći dio	3
1.1. Pivo i osnovne pivarske sirovine	3
1.1.1. Slad.....	3
1.1.2. Voda	5
1.1.3. Hmelj.....	6
1.1.4. Pivski kvasac.....	7
1.2. Podjela piva.....	8
1.2.1. Podjela piva prema vrsti kvasca	9
1.2.2. Podjela piva prema boji i prema masenom udjelu ekstrakta u sladovini	9
1.2.3. Podjela piva prema volumnom udjelu alkohola	10
1.2.4. Podjela piva prema glavnoj sirovini za proizvodnju slada	11
1.3. Tehnološki proces proizvodnje piva.....	11
1.3.1. Priprema sladovine	11
1.3.2. Glavno vrenje	12
1.3.3. Naknadno vrenje.....	14
1.3.4. Dorada i istakanje piva	14
1.4. Fluoridi	15
1.4.1. Fluoridi u pivu	16
1.4.2. Utjecaj fluorida na ljudsko zdravlje.....	22
1.5. Potencijometrija.....	25
1.5.1. Metoda dodatka standarda	25
1.5.2. Ionsko-selektivne elektrode.....	26
1.5.3. Fluorid ionsko-selektivna elektroda.....	26
1.5.4. Primjena FISE u praktičnim analizama	27
1.5.5. Vrijeme života FISE.....	27
1.5.6. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode	28
2. Eksperimentalni dio	29
2.1. Metodika	29
2.2. Priprava otopina.....	29
2.2.1. Priprema 0,1000 mol/L EDTA 300 mL.....	29
2.2.2. Priprema pufera (TISAB)	29
2.2.3. Priprema otopine za razrijeđenje	30
2.2.4. Priprema 0,1000 mol/L otopine NaF.....	30

2.3.	Mjerni uređaji i pribor.....	30
3.	Rezultati mjerenja.....	32
3.1.	Potenciometrijsko određivanje sadržaja fluoridnih iona u različitim vrstama piva.....	36
3.2.	Rezultati mjerenja u svijetlim pivima dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L).....	37
3.3.	Rezultati mjerenja u tamnim pivima dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L).....	57
3.4.	Najmanja i najveća vrijednost $\gamma(F^-)$ u svijetlijim i crnim pivama	69
3.5.	Masene koncentracije fluorida u pivima Hrvatskih pivovara.....	82
4.	Rasprava.....	83
5.	Zaključak.....	89
6.	Literatura.....	90

Uvod

Pivo je prehrambeni proizvod koji je nastao zbog potrebe ljudi da zadovolje želju za pićem, hranom i užicima. Danas u svijetu postoji mnogo vrsta piva a neke imaju i posebni identitet koji se razvijao tijekom bogate i duge pivovarske povijesti (slika 1.) . Babilonci su 7000 p.n.e. proizvodili pivo iz ječmenog i pšeničnog slada. Tada je postojao pravilnik u kojem se utvrđivala količina ekstrakta i cijena, a proizvodili su šesnaest vrsta piva. Put nastanka napitka sličnog pivu do suvremenog pjenušavog pića bio je dugačak, težak ali zanimljiv što pokazuju brojni arheološki nalazi, legende te pisani dokumenti. Pivopijska središta u starom vijeku bila su u Armeniji, Egiptu i Mezopotamiji, a poslije su ih preuzeli Grci i Rimljani. Zapisi na glinenim pločicama potvrđuju da su Sumerani u Mezopotamiji, preko 40 % svojih žitarica pretvarali prvo u kruh a zatim od njega proizvodili pivo, kojim su plaćali fizičke radnike i državne službenike. Egipćani su pivom plaćali vojsku. U Rimu i Grčkoj pivo su nazivali „vino sirotinje“ te nije bilo cijenjeno piće jer ga je sirotinja pravila i najviše konzumirala. ¹ Najstariji dokazi o postojanju proizvodnje piva su pronađeni u zapadnom Iranu na gorju Zagros. U prvom pisanom zakoniku na svijetu, Hamurabijevom zakoniku piše „Pivo ne smije sadržavati previše vode i ne smije se prodavati po previsokoj cijeni“ ali piše i o točiteljici piva „ Ako ne naplaćuje gostu piće žitom, nego traži novac, vara li na težini ili toči loše piće, treba biti pozvana na odgovornost i bačena u vodu“.

Pivo zbog svoje energetske vrijednosti koristilo se da ugasi žeđ te su kopači kanala i muškarci koji su radili u polju dobivali dnevno do pet litara piva, a žene koje su radile teže fizičke poslove dvije do tri litre. Sumerani su pivo upotrebljavali kao lijek, novac te za vrijeme vjerskih običaja. Dobivali su ga primitivnim postupkom ukomljavanja i spontanog vrenja od nabubrenog žita ili prosa, te su ga pili na slamku da neko zrno ne bi uletjelo u grlo. Kako je bilo kiselo, dodavale su se različite aromatične trave (šafren, glog te pelin) i zaslađivali su ga medom. ¹

U Danskoj postoji arheološki nalaz iz bročanog doba koji pokazuje djevojku s pivskim pokalom u ruci. U procesu dobivanja pivske sladovine upotrebljavala se ljudska slina. U nordijskom mitu o Kvasiru u Halfsagi postoji priča o kralju Alreku koji je objavio da će oženiti ženu koja najbolje napravi pivo. Jedna žena se obratila Odinu (pivo i medovina smatralo se Odinovim darom) koji je dao vlastitu slinu pomoću koje je pripremila pivo. Tada je postala kraljica, a Alrek se hvalio kako ima ženu koja je pivarica i ljubavnica. U Africi su sahranjivali svoje poglavice u sjedećem položaju s lukom u desnoj ruci i ćupom punim domaćeg piva. Tijekom

obreda su prolijevali pivo na zemlju gdje je grob. Tradicionalna pića koja vode besmrtnosti su pivo, mlijeko i medovina u Irskoj mitologiji. Vjerovalo se da stanje pijanstva dovodi ljude u izravnu vezu s svijetom bogova. 1516. godine u Njemačkoj je uveden „Zakon o čistoći piva“ koji se primjenjuje i danas, a prema kojemu se pivo smije proizvoditi samo od vode, hmelja i ječmenog slada. Kasnije je taj popis dopunjen pivskim kvascem koji je tada bio nepoznat pojam. Sve do polovice 19. stoljeća, pivarstvo je bilo tek zanatsko umijeće, a fermentacija spontan proces. Tek 1857. godine francuski znanstvenik Louis Pasteur dokazuje da su živi mikroorganizmi (kvasci) odgovorni za fermentaciju. Zahvaljujući Pasteurovim istraživanjima i tehnološkom napretku pivo se počelo proizvoditi na način sličan suvremenoj pivarskoj proizvodnji. Novija povijest pivarstva je povezana s političkim, industrijskim, ekonomskim i kulturnim razvojem te se razlikuje od zemlje do zemlje. ¹



Slika 1. glinene pločice s piktogramima koji prikazuju dvoje ljudi koji piju pivo na slamku iz velikog vrča 4000.g.pr.Kr. ²

1. Opći dio

1.1. Pivo i osnovne pivarske sirovine

Pivo je proizvod dobiven alkoholnim vrenjem pivske sladovine upotrebom čistih kultura pivskih kvasaca *Saccharomyces cerevisiae*, a iznimno spontanom vrenjem ili uporabom mješovitih mikrobnih kultura prema pravilniku o pivu. Pivska sladovina je poluproizvod koji se dobije toplinskom i enzimskom razgradnjom osnovnih sirovina odnosno ječmenog i/ili pšeničnog slada koji se može nadomjestiti s drugim žitaricama ili proizvodima od žitarica, šećerom i ostalim saharidima te šećernim i škrobnim sirupima, pod uvjetom da je jodna reakcija na škrob u pivu negativna, a koje sadrže ekstrakt za fermentaciju. Za vrenje sladovine koriste se čiste kulture pivskih kvasaca (*Saccharomyces uvarum* i *Saccharomyces cerevisiae*). Ekstrakt u osnovnoj sladovini je udio suhe tvari u pivskoj sladovini prije fermentacije, usklađen na udio suhe tvari u osnovnoj sladovini proizvoda. Osnovne sirovine (slika 1.1.) za proizvodnju piva su pivski kvasac, pivski ječam, slad, voda te hmelj.^{1,3}



Slika 1.1. Osnovne sirovine za proizvodnju pive⁴

1.1.1. Slad

U proizvodnji piva koristi se pljevičasti dvoredni ječam (slika 1.2.) koji je bogat škrobom i siromašan bjelančevinama. Šestoredni, sitniji ječam je bogatiji proteinima i upotrebljava se kao stočna hrana. Udjel vode u zrnju ne smije biti veći od 15% jer to je uvjet da bi se ječam mogao čuvati prije prerade u slad. Povišena temperatura ili vlažnost zrna smanjuju klijanje ječmenog

zrna, a ječam za proizvodnju slada mora imati klijavost preko 95% zbog toga je čuvanje pivskog ječma bitno. Postoje tri tipa slada : svijetli (plzenski), jače sušeni (bečki) i bavarski koji je još jače sušen. Osnovni okus i boja piva dobiju se od slada, također koriste se specijalni dodaci kao što su: čokolada, kava, sladić, karamel te se time postiže slađi okus. ¹

Slad je namočeno, proklijalo, osušeno i otklijano zrno neke žitarice (ječma, pšenice, heljde). Osnovni sastojak zrna slada je škrob kojeg karakterizira netopljivost u vodi. Cilj slađenja je da se aktiviraju amilolitički enzimi zbog kojih će se škrob pretvoriti u šećer. Sušenjem se dobiva slad različitih svojstava, te boje i okusa. Ovisno o duljini sušenja i temperaturi razlikuju se svijetli, tamni, karamelizirani, bečki, kiseli i pšenični slad. Jako svijetli tipovi slada upotrebljavaju se u proizvodnji piva za široku potrošnju dok boja tamnih sladova povezana je s većom razgrađenošću i većim udjelom proteina, ali i nešto nižim ekstraktom te smanjenom aktivnošću enzima. ⁵



Slika 1.2. Pivarski ječam ⁶

Postupak prerade žitarica u slad ima tri osnovne faze: močenje, klijanje i sušenje. Prvo se zrna sortiraju, a zatim moče do otprilike 45% vlažnosti te prelaze iz stanja anabioze u stanje bioze tj. počinju klijati. Nakon klijanja slijedi sušenje do udjela suhe tvari od 95 do 97 %. Uklanjaju se korjenčići koji su higroskopni i imaju gorak okus. Tijekom klijanja se odvijaju biokemijski procesi sinteza enzima i razgradnja sastojaka zrna koja se zaustavlja zagrijavanjem, odnosno sušenjem proklijaloga zrna (zelenoga slada), kako bi se sačuvali enzimi i dobio stabilan suhi slad. Tokom tog procesa netopljivi sastojci endosperma zrna (škrob, bjelančevine) prelaze u topljivi oblik te hidroliziraju do jednostavnih šećera i

aminokiselina. Zbog toga slad sadrži višu koncentraciju šećera (ponajviše glukoze i maltoze) od žitarica te ima slatkast okus. O sladu ovisi punoća okusa i koncentracija osnovnog ekstrakta piva.¹

Ječmeni slad (slika 1.3.) je najpopularniji fermentabilni satojak koji se koristi u pivarstvu. Za dobivanje kvalitetnog slada važno je da zrna ječma potječu od iste sorte. Žitarice kao riža, kukuruz, zob, raž i pšenica se mogu dodati u postupak kuhanja s ječmom radi postizanja određenog okusa, te navedene žitarice su jeftinije od ječma.¹



Slika 1.3. Ječmeni slad⁷

1.1.2. Voda

Voda je bitna sirovina za proizvodnju piva jer pivo sadrži 85-95 % vode. Prema Pravilniku o temeljnim zahtjevima za pivo i pivu slične proizvode (NN 6/98), tehnološka voda (slika 1.4.) u proizvodnji piva mora u fizikalnom, kemijskom i mikrobiološkom smislu odgovarati kvaliteti vode za piće, gdje su karakteristike propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13). Pivovare često imaju svoje vlastite izvore tj. bunare kako bi bile neovisne o gradskom vodovodu. U prirodnim vodama uvijek postoje razne otopljene tvari te ih prema tome dijelimo na meke, srednje tvrde i tvrde. Tehnologija obrade voda u pivarstvu je vrlo važna jer kvaliteta piva ovisi o njoj, stoga u većini slučajeva pivovare provode obradu vode u svrhu dobivanja tehnološke vode za proizvodnju piva određenih karakteristika. Kod obrade vode u pivovarama s vlastitim izvorima vode koje sadržavaju veće količine željeza, mangana i arsena. Moraju se ukloniti manganovi odnosno

feratni bikarbonati putem pješčanih filtera i aeracije te uništavanjem mikroorganizama doziranjem klora, uklanjanjem slobodnog klora i ostalih primjesa adsorpcijom na aktivnom ugljenu te pročišćavanje vode putem membranskih metoda odnosno mikrofiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze. Navedenom obradom vode dobijemo vodu koja ima optimalne vrijednosti te je spremna za proizvodnju piva.⁸



Slika 1.4. Voda⁹

1.1.3. Hmelj

Hmelj (*Humulus lupulus L.*) je višegodišnja dvodomna biljka penjačica iz porodice konopljevki (Cannabaceae) koja izraste i do osam metara. Mnogi laici misle da se pivo proizvodi od hmelja, što nije točno jer hmelj je samo začim koji se dodaje u malim količinama (1,5-3 g/L) ali suvremena proizvodnja piva bez njega je nezamisliva. Dodaje se tijekom kuhanja sladovine jer gorke kiseline nisu topljive u vodi u svom prirodnom obliku i tada hmeljne kiseline prelaze u izo-oblike, topljive u vodi. Upravo zbog visokih koncentracija α -kiselina ali i drugih gorkih tvari koje imaju antiseptični učinak, hmelj je konzervans piva. Može se koristiti u obliku šišarki (slika 1.5.), peleta ili hmeljnog ekstrakta a pivu daje potreban stupanj gorčine i arome širokog spektra: voćne, citrusne, cvjetne i zemljaste.¹

Kemijski spoj u hmelju su α -kiseline ili humuloni koje se tijekom kuhanja prevode u izo- α -kiseline. Izomerizirane α -kiseline su za razliku od α -kiselina, topljive u sladovini što daje gorčinu piva. One stabiliziraju pivsku pjenu i onemogućavaju rast mikroorganizama u pivu. One se oslobađaju kuhanjem, hmeljevi s većom količinom α -kiselina se dodaju na početku kuhanja, dok se aromatični hmeljevi dodaju pri kraju kuhanja kako bi se što manje aroma izgubilo iskuhavanjem. Hmelj također sadrži β -kiseline ili lupulone koje tijekom kuhanja ne

mijenjaju oblik. Ne daju toliko gorčine kao α -kiselina, ali utječu na aromu. β -Kiseline su podložnije oksidaciji koja može negativno utjecati na okus piva te zbog toga mnogi pivari uglavnom odabiru hmelj s niskim sadržajem β -kiselina.^{10,11}



Slika 1.5. Šišarke hmelja¹²

1.1.4. Pivski kvasac

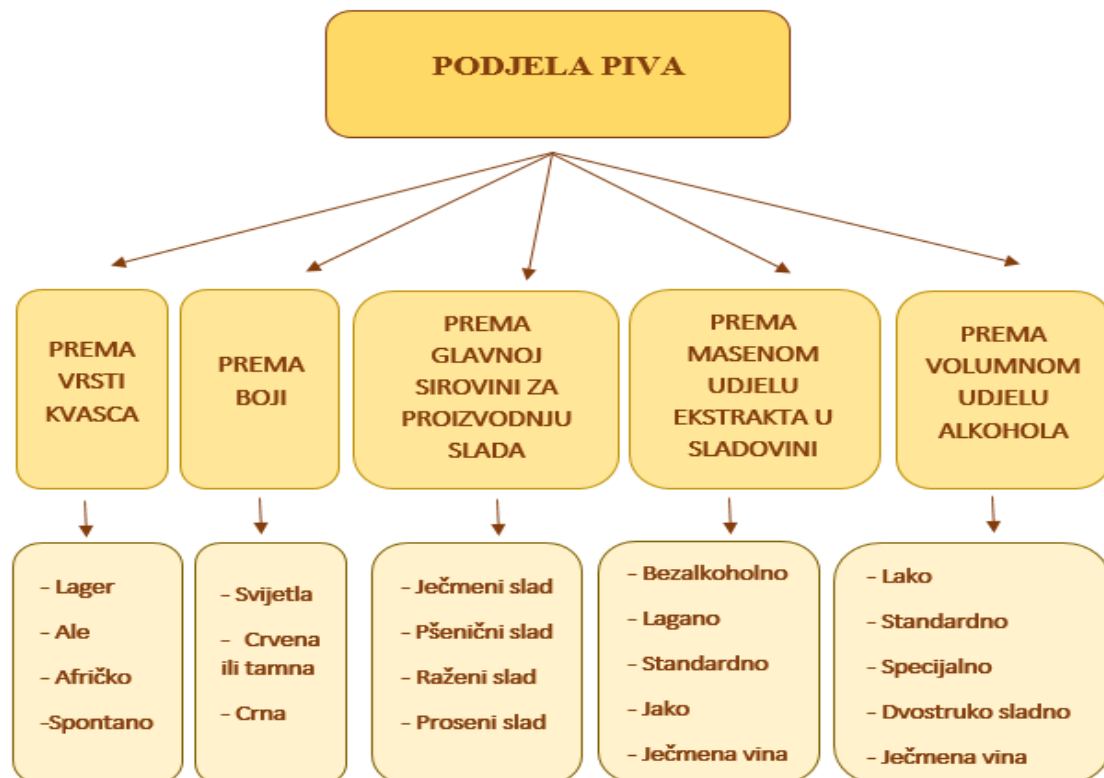
Kvasci su mikroorganizmi koji imaju široku primjenu u industriji. Koriste se od davnina u tradicionalnoj proizvodnji vina, piva i pekarskih proizvoda. Osim u biotehnologiji, koriste se i u prehrambenoj industriji kao dodatak prehrambenim proizvodima, najčešće kao pekarski kvasac ili osušena biomasa.¹³ U proizvodnji piva najčešće se koriste sojevi kvasaca *Saccharomyces cerevisiae* (slika 1.6.), *Saccharomyces pastorianus* i *Saccharomyces carlsbergensis* za koje su karakteristične dvije pojave: Pasteur-ov i Crabtree-ev efekt. Oba efekta su posljedica globalnog mehanizma regulacije metabolizma ugljikohidrata i proizlaze iz činjenice da korišteni pivski kvasci mogu rasti aerobno i anaerobno.⁽¹⁴⁾ Pivski kvasac se najčešće proizvodi na melasi šećerne repe i šećerne trske ili na smjesi te dvije melase. Melasi se dodaju otopine soli i vitamini kako bi se pospješio rast kvašćevih stanica. Kvasac se uzgaja u bioreaktorima, a poslije uzgoja se izdvaja separacijom, nakon čega se dobije kvašćeva suspenzija, odnosno tekući kvasac. Kvasac je u pivarstvu odgovoran za metaboličke procese u kojima nastaju etanol, ugljikov dioksid i metaboliti koji doprinose konačnom okusu i aromi piva. Danas u svijetu postoji puno vrsta i sojeva kvasaca za proizvodnju različitih tipova piva. Osnovna podjela pivskog kvasca je na kvasce gornjeg i donjeg vrenja.¹⁵



Slika 1.6. Kvasac *Saccharomyces cerevisiae*¹⁶

1.2. Podjela piva

Pivo možemo podijeliti prema više skupina kao što su (slika 1.7.): vrsti kvasca, boji, glavnoj sirovini za proizvodnju slada, masenom udjelu ekstrakta u sladovini te volumnom udjelu alkohola.¹



Slika 1.7. Podjela piva¹

1.2.1. Podjela piva prema vrsti kvasca

Prema tehnologiji postoje 2 tipa piva:

- Kontinentalni tip (lager pivo ili pivo donjeg vrenja) koji se pije ohlađeno na 12 do 14 °C ima bogatu pjenu, osvježavajući okus i punoću okusa koja potječe od ugljikovog (IV) oksida i dekstrina tj. nefermentiranog dijela ekstrakta iz sladovine . Najpoznatiji tipove ove vrste piva su: Plzensko pivo, Dortmundsko svijetlo pivo, Minhensko tamno pivo i Bečko koji se u razlikuju prema tvrdoći vode, razgrađenosti i boji slada za pripremu sladovine. ¹⁷
- Engleski tip piva (ale pivo ili pivo gornjeg vrenja) dobiva se toplim vrenjem te nakon završenog vrenja kvasac ispliva na površinu odakle se uklanja različitim postupcima obiranja. Pije se toplo (18-20 °C) i sadrži siromašnu pjenu ali povećani sadržaj alkohola. Okus mu je sličniji vinu nego pivi zbog nefermentiranog ekstrakta. Postoje još dva tipa piva ali nisu toliko poznata a to su pšenično pivo (iz pšeničnog slada) i afričko pivo (iz prosa) koje koristi kvasac *Shizosaccharomices pombe*. ¹⁷

1.2.2. Podjela piva prema boji i prema masenom udjelu ekstrakta u sladovini

Prema boji ih dijelimo na svijetla (piva s intenzitetom boje do 15 EBC jedinica), tamna (piva s intenzitetom boje od 16 do 40 EBC jedinica) i crna (piva s intenzitetom boje iznad 40 EBC jedinica). Točna nijansa boje piva određuje se prema EBC (European Brewing Convention) skali (slika 1.8.).

Boja piva ovisi o polifenolima koji se nalaze u ječmu te se prilikom kuhanja sladovine oslobađaju te nastaju novi spojevi, a dolazi i do formiranja boje. Dva glavna procesa tijekom kojih dolazi do nastanka boje u pivu su karamelizacija i Maillardove reakcije. Maillardove reakcije utječu na boju piva tako što se tijekom njih formiraju melanoidini koji pivu daju tamnu boju. Furan i pirol, spojevi su koji nastaju kao produkti Maillardovih reakcija te također utječu na boju piva. S obzirom na koncentraciju ekstrakta u sladovini prije početka vrenja piva se dijele na slaba (6-8%), standardna (9-12%), specijalna (13-16%), dvostruko sladna piva (18-22%) i ječmeno vino (oko 26 %). ^{17,18}

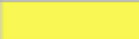







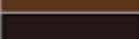
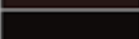

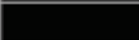


1.2.3. Podjela piva prema volumnom udjelu alkohola

Vrenjem navedenih sladovina dobija se pivo čiji se približni sadržaj alkohola računa tako da se koncentracija ekstrakta podijeli s faktorom 3 do 3,5.

Stoga prema udjelu volumnog alkohola piva se dijele na:

- bezalkoholna piva - imaju do 0,5 % vol. alkohola (iznimka su islamske zemlje gdje pivo s tim nazivom ne smije sadržavati alkohol),
- lagana piva ili piva s malim udjelom alkohola - imaju do 3,5 % vol. alkohola,
- standardna ili jednostavna lager i ale piva – imaju preko 3,5 % vol. alkohola,
- jaka piva- imaju više od 5 % vol. alkohola te se proizvode iz sladovine s preko 12,5 % ekstrakta,
- ječmena vina - imaju preko 8 % vol. alkohola pa su slična vinima.

U većini zemalja na etiketi piva ne označava se udjel alkohola jer on ovisi o puno faktora, u gotovom pivu ovisi o koncentraciji ekstrakta u osnovnoj sladovini prije početka vrenja, udjelu fermentabilnih šećera u ekstraktu fiziološkoj aktivnosti i soju kvasca te načinu vođenja procesa i stupnju prevrenja fermentabilnih šećera. ¹

SRM/Lovibond	Example	Beer color	EBC
2	Pale lager		4
3	German Pilsener		6
4	Pilsner Urquell		8
6			12
8	Weissbier		16
10	Bass pale ale		20
13			26
17	Dark lager		33
20			39
24			47
29	Porter		57
35	Stout		69
40			79
70	Imperial stout		138

Slika 1.8. Podjela piva prema EBC skali ¹⁹

1.2.4. Podjela piva prema glavnoj sirovini za proizvodnju slada

Slad za proizvodnju piva može biti ječmeni, pšenični, proseni ili raženi. Ječmeni slad je osnovni sastojak za proizvodnju većine *lager* i *ale* piva, kojeg je moguće djelomično zamijeniti s neslađenim sastojcima osim u Njemačkoj zbog Zakona o čistoći pive. Neslađene sirovine uključuju sve ne isključive žitarice kao ječam, pšenica, kukuruz, raž, riža te njihove prerađevine kao što su brašno, škrob i tekući šećeri. Zamjenom najmanje 50 % ječmenog slada s pšeničnim dobiva se pšenično ili bijelo pivo (osvježavajuće). Pšenični slad zbog visokog udjela mliječne kiseline i gornjeg vrenja daje bljeđu boju pivu nego ječmeni slad. Raženi slad nije česta sirovina u proizvodnji piva zbog gorkih, voćnih i pikantnih obilježja paprene metvice, a to se najbolje može osjetiti u ražanom kruhu. ¹

1.3. Tehnološki proces proizvodnje piva

Proizvodnja piva je složen postupak, sastavljen od ove 4 tehnološke faze :

- Priprema sladovine
- Glavno vrenje
- Naknadno vrenje
- Dorada i istakanje piva

1.3.1. Priprema sladovine

Slad se melje u posebnim mlinovima i priprema za ukomljavanje. Samljevena sladovina miješa se u kotlu (slika 1.9.) s vodom temperature 37-38 °C, a sam proces se odvija do temperature 62 °C kada se polovica smjese prebaci u kadu za cijedenje. Ostali dio se zagrijava do temperature ošecerjenja (72 °C) tada se izvrši proba s jodom da bi se dokazalo da li se sirovina ošecerila. Temperatura komine povisuje se na 2 načina, infuzijskim postupkom gdje se provodi zagrijavanje cjeloukupne komine u kotlu komine ili dekokcijskim postupkom gdje se provodi zagrijavanje i kuhanje samo dijelova komine. Smjesa iz kotla za zakomljavanje prebacuje se u kotao za cijedenje gdje miruje dok se ne odijeli trop (čvrsti ostatak slada) od tekućine tj. od

prvijenca . Zatim slijedi cijedenje sladovine te je potrebno izvršiti više puta ispiranje toplom vodom kako bi se iskoristio zaostali ekstrakt i dobila određena količina sladovine. Zbog razrjeđivanja prvijenca i ispiranja tropa sladovina ima manji udjel suhe tvari od potrebnog pa se suvišna voda ukloni kuhanjem. Temperaturni optimum djelovanja za enzime slada se nalazi između 45 do 65 °C, dok optimalni pH je od 4,3 do 5,7 stoga su temperatura i PH najvažniji čimbenici regulacije enzimske hidrolize. Nakon kuhanja sladovine slijedi hlađenje u cijevnim ili pločastim izmjenjivačima topline te se izbistrena i ohlađena sladovina aerira i prebacuje u vrioni podrum na glavno vrenje. Cilj proizvodnje sladovine je prevođenje netopljivih sastojaka slada te neslađenih žitarica) u vodotopljivi oblik uz pomoć enzimske hidrolize (škrob hidrolizira u fermentabilni šećer i dekstrin, proteini u peptide i aminokiseline). Temperatura ukomljavaanja stupnjevito se podiže nakon optimalnog vremena zadržavanja. ^{1,20}



Slika 1.9. Kotlovi za kuhanje sladovine u tvornici „Heineken Hrvatska“ ²¹

1.3.2. Glavno vrenje

Fermentacija je složen proces razgradnje šećera u etanol i ugljikov (IV) oksid.



Kod alkoholnog vrenja odvija se niz enzimskih procesa razgradnje, odnosno heksoza se razgrađuje na etanol i ugljikov (IV) oksid te stanice kvasca dobivaju energiju koja je neophodna za životnu aktivnost tj. rast i razmnožavanje. ²² Fermentacija (slika 1.10) se odvija na određenoj temperaturi ovisno o vrsti kvasca. Pri tome postupku dolazi do umnožavanja kvašćevih stanica

te kvasac pretvara veći dio fermentabilnih šećera iz sladovine u alkohol i ugljikov dioksid te se dobiva mlado, mutno, tzv. „zeleno“ pivo. Mlado pivo sadrži proizvode vrenja i do 45% koncentracije ekstrakta u kojem prevladavaju dekstrini. Kvasac se za vrijeme vrenja povećava na 2-4 puta veću količinu u odnosu na početnu.²³

Prema vrsti kvasca postoje dva postupka vođenja vrenja, donje i gornje vrenje. Donje vrenje traje 5 do 12 dana pri 6-8 °C te se na kraju kvasac taloži na dno posude. Tako se proizvode sva piva u Hrvatskoj (lager, odležana piva). Gornje vrenje traje 3 do 6 dana pri temperaturi 15 do 20 °C. Kvasac ispliva na površinu i tako proizvedena pića (ale) imaju manje ekstrakta pa su sličnija vinu. Također tako se proizvode i pšenična piva. Glavno vrenje odvija se u otvorenim (betonski bazeni) ili zatvorenim posudama (hrastove bačve) sa ugrađenim sistemima za hlađenje i održavanje optimalnih temperatura u pojedinim periodima glavnog vrenja jer je pored vrste kvasca temperatura glavni faktor koji utječe na vrenje. Na dužinu glavnog vrenja utječu temperatura, vrsta i količina kvasca, zatim koncentracija i sastav sladovine. Ukoliko je temperatura viša, vrenje se odvija brže. Sa većom količinom kvasca, vrenje počinje brže. Veći sadržaj šećera za vrenje, aminokiselina i drugih materija u sladovini, koje služe kvascu kao hrana utječu na brže razmnožavanje kvasca, odnosno intenzivnije vrenje. Glavno vrenje otprilike traje oko 4 dana na temperaturi između 5 do 8 °C. Glavno vrenje se prekida kada se postigne vrijednost prevrelosti mladog piva što se određuje prema sadržaju diacetila. Na kraju vrenja mlado pivo se ohladi na 3 °C te se prebaci u sudove za naknadno vrenje. Na dnu posude za glavno vrenje ostaje talog kvasca koji se sastoji od tri sloja. Donji, tamni sloj čine ćelije mrtvog kvasca i čestice taloga. Srednji sloj je skup zdravih ćelija kvasca, koje su se u toku vrenja postepeno istaložile. Kvasac toga sloja veoma je aktivan i on se ponovo vraća u proces. Gornji sloj je neupotrebljiv za naknadno vrenje.²⁴



Slika 1.10. Fermentacija u hrastovim bačvama²⁶

1.3.3. Naknadno vrenje

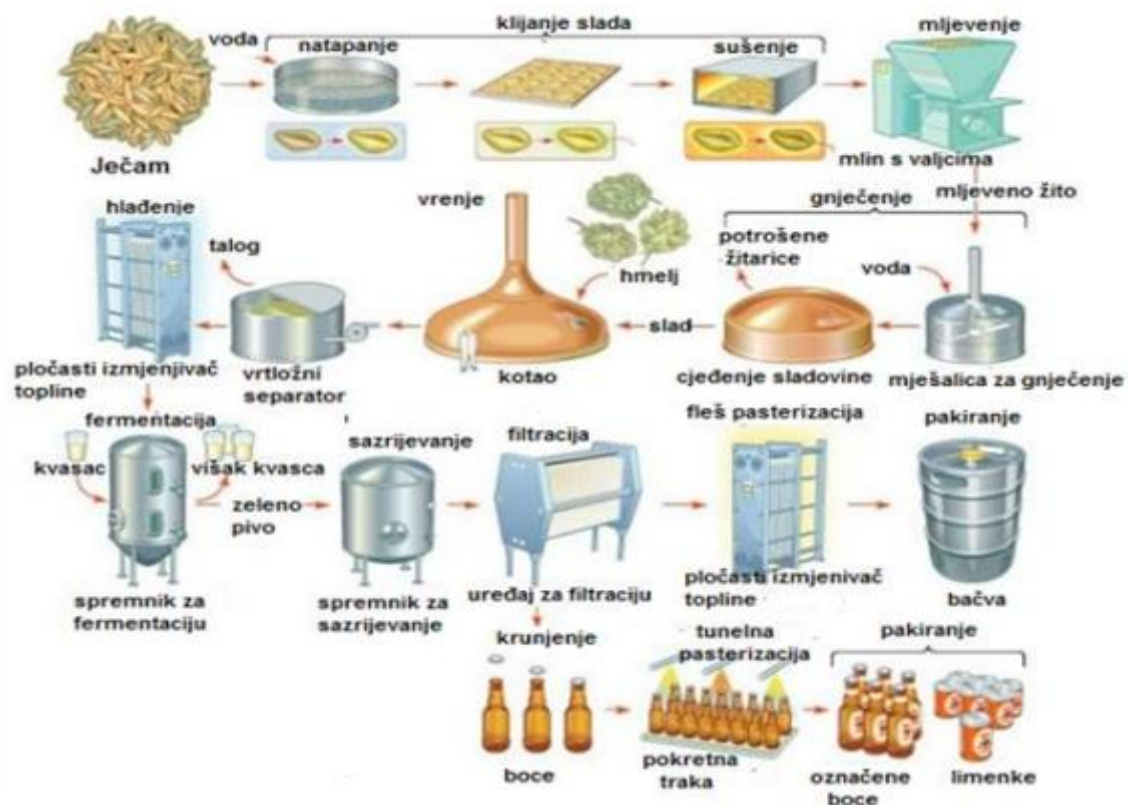
Mlado pivo nakon vrenja dozrijeva u tankovima za odležavanje pod visokim tlakom . Tijekom tog perioda previru preostali šećeri te se pivo obogaćuje ugljičnom kiselinom, formiraju se tvari zaslužne za aromu (esteri, aldehidi, ketoni, viši alkoholi, organske kiseline), nastaje pjena, pivo se djelomično razbistrava, te se izlučuju gorke tvari i proteini koji se s kvascem talože na dnu.. Mlado pivo koje nastaje u fazi glavnog vrenja mora sadržati dovoljnu količinu šećera koji može da fermentiraju, da bi se osigurao normalan tok naknadnog vrenja. Naknadno vrenje odvija se pri temperaturi od -1 °C. U naknadnom vrenju odvija se završno alkoholno vrenje te se udio etanola povećava, također i koncentracija estera koji su nastali u kemijskim reakcijama između alkohola i organskih kiselina, a smanjuje se udio aldehida. Ovaj postupak poboljšava aromu i okus piva. Odležavanje piva se provodi u kontroliranim uvjetima, prati se intenzitet previranja, pritisak u posudama, bistrenje piva, stabilnost pjene, okus piva i temperatura. Naknadno vrenje traje 12-14 dana, ovisno o vrsti piva i količini ekstrakta u sladovini. ^{23,24}

Prema članku iz časopisa za pivarstvo otkrili su da soj kvasca *Brettanomyces* sadrži male sporo rastuće kvasce koji su dosada bili izolirani isključivo iz piva i vina te da kvasci mogu stvoriti poželjan i karakterističan okus u nekim pivima gornjeg vrenja ali i kvarenje piva donjeg vrenja. Znanstvenici su izolirali 44 soja (klasificirali u 3vrste) *Brettanomyces* iz prirodno pripremljenih piva te dokazali da svaka od tih vrsta sposobna negativno utjecati na aromu. ²⁵

1.3.4. Dorada i istakanje piva

Dorada piva je tehnološka faza koju čine koloidna i biološka stabilizacija piva, filtracija i punjenje piva u odgovarajuću ambalažu. Koloidna stabilizacija je jedna od najvažnijih faktora kvalitete piva jer to je postupak kojim se uklanjaju uzročnici koloidnog замуćenja filtriranog piva natočenog u boce kako bi ono ostalo bistro pri sobnoj temperaturi. Rast zaostalih mikroorganizama u pivu (kvasac, bakterije mliječne kiseline) i mikroorganizmima koji sekundarnim onečišćenjem mogu dospjeti u pivo (oprema, voda, zrak) sprječava se pasterizacijom ili dodatkom bioloških stabilizatora. U nas je dopuštena primjena sorbinske kiseline i kalijevog sorbata kao biološki stabilizatori. Filtracijom se iz piva uklanjaju hmeljne smole, proteini, kvasci i druge čestice koje se nalaze u odležanom pivu. Za filtraciju piva koriste

se naplavni filteri te je potrebno filtrirati bez prisustva zraka. Izbistreno, koloidno i biološki stabilizirano pivo puni se u različitu pivsku ambalažu te se upotrebljavaju izobarometarski punjači koji omogućavaju da se pivo napuni u ambalažu bez pjenjenja. Limenke su idealne za tamna piva, dug transport i očuvanje trajnosti piva ali se zbog zaštite okoliša u razvijenijim zemljama više upotrebljava staklena ambalaža. Pivo napunjeno u PET bocama podložno je većem utjecaju svjetla, također i trajnost piva je smanjena u odnosu na trajnost piva u staklenim bocama ili limenkama.²⁴



Slika 1.11. Prikaz procesa proizvodnje piva²⁷

1.4. Fluoridi

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

Elektronska konfiguracija: [He] 2s²2p⁵

Elektronegativnost: 3,98

Talište: -219,6 °C

Element iz grupe halogenih elemenata. U prirodi se nalazi najčešće u spojevima, najvažniji su mu minerali fluorit CaF_2 i kriolit Na_3AlF_6 . Fluorovi su spojevi sastavni dio zubne cakline i kostiju, a nalaze se i u nekim biljkama. Elementarni fluor je žutozeleni plin oštra mirisa te dobiva se elektrolizom tekućeg fluorovodika. Fluor je najreaktivniji element. Reagira sa gotovo svim drugim elementima, odnosno spojevima, te je jednovalentan. Danas se proizvodi u većim količinama, koristi se kao sredstvo za fluoriranje organskih spojeva, te za proizvodnju drugih sredstava za fluoriranje.⁵³

1.4.1. Fluoridi u pivu

Oko 70% fluorida unesenog u tijelo je sadržano u pićima. Znanstvenici iz poljskog centara su dokazali da pivo i vino imaju najvišu koncentraciju fluorida, dok votka i ostala alkoholna pića s visokim sadržajem alkohola imaju najnižu koncentraciju fluorida.²⁸ Također podaci Sjedinjenih Država za poljoprivredu (USDA) od 2004. pokazuju najnižu koncentraciju fluorida u alkoholu, uključujući votku, rum, gin te viski. Studije pokazuju da koncentracije fluorida mogu imati različite vrijednosti ovisno o mjestu proizvodnje. Brendovi Heineken i Carlsberg, s proizvodnjom u Velikoj Britaniji (UK) su primjer jer oni imaju najnižu razinu fluorida u usporedbi s onima u Danskoj i Njemačkoj. Razlike u koncentracijama fluorida u pivnicama moguće su zbog fluorida koji se prirodno pojavljuje u fluoriranju vode.²⁸ Ovi podaci dovode do zaključka da se alkoholna pića smatraju značajnim izvorom fluorida unesenih u tijelo. Prekomjerni unos fluorida uzrokuje fluorozu desni. Dentalna fluoroza je razvojni poremećaj u zubima (caklini) i kostima koji nastaje zbog prekomjernog unošenja fluorida u organizam tijekom razvoja te se očituje na caklini kao „pjegava caklina“. Fluoroza cakline nastaje samo u doba formiranja cakline. Pjege su na zubima bijele („snijegom pokriveni zubi“) do žutosmeđe boje, a ponekad se pojave i jamice u caklini.²⁹ U malim količinama fluorid je dobar za zube. Štiti od propadanja zuba vezivanjem na caklinu i remineralizacijom cakline kalcijem i fosfatom. To čini caklinu tvrdom i otpornijom na bakterije. Zbog toga većina pasta za zube sadrži fluor, a stomatolozi primjenjuju tretmane fluorom na zubima svojih pacijenata, te mnoge zajednice fluoriraju vode. Grand Rapids u Michiganu bio je prvi grad na svijetu koji je u zajednicu za piće dodao fluorid kako bi utvrdio hoće li smanjiti učestalost karijesa. Smanjen je čak do 50% u odnosu na kontrolne zajednice u kojima fluor nije dodan u vodu. Ovaj je rezultat ponovljen mnogo puta u različitim studijama i u različitim dijelovima svijeta. Dokazi su jasni,

fluor štiti od zubnog karijesa .²⁹ Zbog toga je fluoriranje vode u zajednici uobičajeno u cijelom svijetu, a Centri za kontrolu i prevenciju bolesti (CDC) navode fluoridizaciju vode kao jedno od 10 najboljih postignuća u javnom zdravstvu 20. stoljeća. Nekoliko web stranica CDC-a posvećeno je uvjeravanju javnosti da je fluoriranje sigurno i zdravo. Znanstvenici tvrde da fluor u vodi za piće uzrokuje zdravstvene probleme ako se unosi više od dozvoljene količine, uključujući rak, Alzheimerovu bolest, sniženi kvocijent inteligencije, probleme sa štitnjačom, probavne tegobe i prijelome kostiju. Tijekom više od 70 godina otkako je uvedena fluoridacija vode, ti su se problemi povećali, oslabili ili promijenili, ali nikada nisu nestali. Fluor se prirodno pojavljuje u okolišu, uključujući kamenje, prljavštinu i morsku vodu. Na mnogim mjestima visoke koncentracije fluorida prirodno postoje u vodi. Zapravo je tako otkriven zubni zaštitni učinak fluorida.²⁹ Početkom 1900-ih, zubar iz Colorada primijetio je da djeca u Colorado Springsu imaju loše zube. Djeca koja su rođena na tom području ili su se tamo doselila kad su bila mlada, njihovi su trajni zubi imali jame i bili su tamno smeđe boje. Osim što su bili neprivlačni, ti su zubi bili neobično otporni na kvarenje. Razlog je bio fluorid, koji je bio prisutan u visokim koncentracijama u lokalnoj vodoopskrbi. To stanje zubi koje je izvorno nazvano Colorado smeđa mrlja, preimenovano je u fluorozu. Fluor može biti jako toksičan u visokim dozama.³⁰ Činjenica da fluor ima negativne posljedice u velikim dozama ne bi trebala diskvalificirati njegovu upotrebu u bilo kojem obliku, ipak je fluor nužan za ljudsko zdravlje. Nacionalna akademija znanosti u izvješću iz 2006. godine o EPA standardima za fluor u vodi za piće je utvrdio da je gornja granica EPA od 4000 μ g/L previsoka da bi se spriječila fluoroza zubi, te da bi najveća dopuštena koncentracija trebala biti niža. Za referencu, ta gornja granica je 4000 μ g/L, a preporučeni raspon za umjetno fluoriranje je samo 700 μ g/L. EPA je 2016. pregledao novu literaturu o učincima raka te su prateće studije pokazale da nije bilo nikakvih učinaka kod karcinoma kostiju. Također su pregledali studiju koja fluorid povezuje s hipotireozom, ali zaključili su da nije pravilno provedeno istraživanje.³⁰ EPA je proučavao podatke o drugim zdravstvenim problemima, ali nije našao ništa zbog čega bi smanjio postojeće gornje granice koncentracije fluorida u vodi. EPA priznaje da smanjenje granice ima potencijal za poboljšanje zdravlja, ali fluor je mali prioritet u usporedbi s drugim problemima, odnosno postoje veći problemi s pitkom vodom zbog kojih bi se trebalo brinuti. Američka služba za javno zdravstvo, koja postavlja preporuku za razinu umjetne fluoridacije, smanjila je koncentraciju fluora s 700-1200 na 700 μ g/L u 2015. zato što su ljudi sada izloženi većoj količini fluora nego što su bili u sredinom 20. stoljeća kada je donesena izvorna preporuka.³⁰ Umjereno konzumiranje piva može da ima određene zdravstvene prednosti, između ostalog, smanjuje rizik od bolesti srca i poboljšava zdravlje mozga. American Journal

of Medical Sciences iznosi činjenicu da u pivu ima više proteina i vitamina B nego u vinu, te da sadrži visok nivo antioksidansa, a također može smanjiti rizik od pojave kardiovaskularnih bolesti. Nutricionistkinja Sisi Jip u članku South China Morning Post ističe da pivo u tragovima sadrži razne minerale kao kalcij, željezo, magnezij, natrij, cink, bakar, mangan, selen, te fluor. Pivo sadrži polifenole kao što su flavonoidi i fenolne kiseline koje doprinose okusu i aromi napitka. Polifenoli su prirodne supstance koji se nalaze u biljkama i pomažu ljudskom tijelu u borbi protiv bolesti. Dovode i do smanjenja rizika od razvoja dijabetesa i bolesti srca, a štite i kognitivnu funkciju. Američki znanstvenici u obrazloženju uz rezultate istraživanja objavljenom u American Journal of Medical Sciences ističu da pivo djeluje pozitivno na zdravlje čovjeka samo ako se umjereno konzumira.³¹

Dnevni unos fluora ovisi o zemljopisnom lokaciji te varira od niskih 0.46 pa sve do 3.6-5.4 mg/dan. U Nizozemskoj dnevni je unos 1.4 - 6.0 mg fluorida. Hrana je otprilike 80-85% izvor unosa fluora, pitka voda 0.03-0.68 mg/ po danu, a pasta za zube 0.2-0.3 mg/L. Kao toksična supstanca fluor je sastavni te aktivni dio mnogih pesticida. Kod djece je unos nešto slabije izražen zbog manje konzumacije hrane i vode, a većom tjelesnom težinom veći je unos hrane i pića pa je i povećan unos fluora. 2 g fluora (1 čajna žlica) dovoljno je da ubije odraslog čovjeka od 90 kg, dok je samo 300 mg dovoljno da ubije dijete od 11 kg, zanimljivo je da količina fluora u majčinom mlijeku vrlo niska (0.01 mg/L) .^{32,33}

U članku „istraživanje bioloških tragova“ studije su određivale koncentraciju fluorida u 50 različitih uzoraka piva u aluminijskim limenkama i staklenim bocama. Koristili su metodu standardnog dodatka. Koncentracija je bila ispod 1 mg / L, osim za tri uzorka piva iz Irske i SAD, čija je koncentracija bila preko 1,5 mg / L. Nisu pronađene značajne razlike među ambalažom. Ne postoji maksimalno ograničenje za fluor u pivu, međutim ako se uzme u obzir da je granica 1,5mg/L za pitku vodu, tri analizirana piva su premašila tu granicu. Znanstvenik Styburski i ostale kolege u analiziranim meksičkim pivima su otkrili 210 µg/L fluorida što je dvostruka koncentracija od ostalih piva. Pretpostavljen je unos dva piva (660 ml) uzimajući u obzir da je procijenjeni (EDI) za različita piva koja se analiziraju i razlikuju prema podrijetlu. Izračunati su RDI (preporučeni dnevni unos) i ADI (prihvatljivi dnevni unos) te su postavljeni da je RDI 3-4 mg/dan za odrasle osobe, a ADI 10mg /dan. Unos fluora iz konzumacije ovih piva nije visok rizik jer su postoci doprinosa ADI niski (<10%). Potrebno je utvrditi preporuke za potrošnju u onim područjima u kojima postoji velika koncentracija fluorida u vodoopskrbi jer doprinos fluorida bi mogao biti velik.³⁴

Dobro je poznato da je njegov unos neophodan kako bi se spriječilo propadanje zuba, ali pretjerani unos fluorida može rezultirati ozbiljnim posljedicama za ljudsko zdravlje. Procjenjuje se da je dnevni unos fluora u Velikoj Britaniji oko 1,82 mg dnevno. Značajno je da se više od 70% fluorida koji se svakodnevno unosi u tijelo sadrži u pićima, posebno u čaju. Prema studiji provedenoj u UK-u, alkoholičari mogu dnevno konzumirati velike količine piva ili jabukovače, što znači tjednu dozu veću od 50 jedinica. Također se izvještava o povećanoj učestalosti fluorida koji ovisi o eroziji cakline u skupini profesionalnih kušača vina. Prema istraživanju TNS OBOP-a (Poljskog centra za istraživanje javnog mnijenja), čak 84% populacije odraslih u Poljskoj konzumira alkohol. Na europskoj razini, oni koji priznaju konzumaciju alkohola čine 76% stanovništva, dok 24% ne konzumira. U Poljskoj se 2012. godine po stanovniku konzumiralo prosječno 9,25 L alkohola.³⁵

Poljski znanstvenici su proveli istraživanje u kojem su analizirali uzorke piva, točnije fluorida u pivu. Koncentracije fluorida ispitivane su pomoću ion-selektivne elektrode Thermo Scientific Orion, a statistička analiza temeljila se na dvosmjernom ANOVA testiranju. U usporedbi s uvoznim pivima, poljska piva karakterizirana su najnižom koncentracijom fluorida (89 µg/L). Najveće srednje koncentracije zabilježene su u pivima iz Tajlanda (260 µg/L), Italije (238 µg/L), Meksika (210 µg/L) i Kine (203 µg/L).³⁶ Dokazali su da pivo je značajan izvor fluorida za ljude, što je uglavnom povezano s kvalitetom vode koja se koristi u proizvodnji piva. Znatne količine mogu se pronaći u vodi, zraku i raznim prehrambenim proizvodima, što rezultira izloženošću živim organizmima, uključujući ljude. Uz visoka akumulacijska svojstva, fluoridi mogu utjecati na mnoge biokemijske procese te dovesti do sinteze reaktivnih vrsta kisika, medijatora upale i poremećaja enzimske aktivnosti. Prekomjerna koncentracija fluora glavni je uzrok zubne i koštane fluoroze te je sve veći broj studija koji povezuje prekomjerne koncentracije s poremećajima u radu mnogih organa, razvojem ateroskleroze i neurodegenerativnim bolestima. Provedeno je istraživanje gdje je ispitano 69 uzoraka piva proizvedenih u Poljskoj, kao i onih uvoznih u Poljsku iz Azije, Južne Amerike i raznih europskih zemalja. Dvadeset mililitara piva proliveno je iz limenke ili boce u plastičnu cijev, označeno i smrznuto na -20 ° C do određivanja koncentracije fluorida. Analizirajući uzorke piva poljske proizvodnje, najniža koncentracija zabilježena je u Okocim Radleru pri 76 µg/L. Srednja vrijednost iznosila je 89 µg/L. U cijeloj skupini poljskih piva, najviša razina fluorida zabilježena je u pivu Desperados (102 µg/L). Međutim, dvosmjerna ANOVA analiza nije pokazala statistički značajne razlike u toj skupini. U drugom dijelu studije analizirali su piće prema mjestu kupnje. Najniže srednje vrijednosti fluorida zabilježene su u pivima iz lanaca

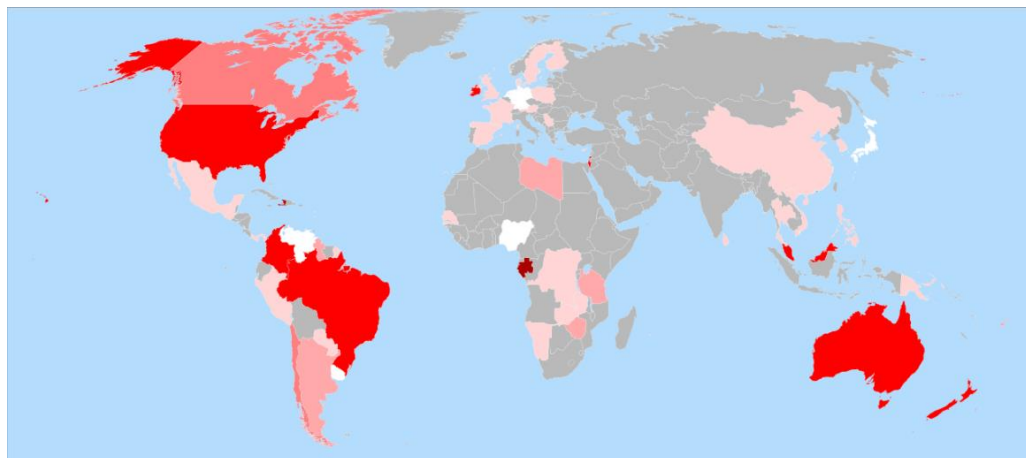
Dino (82 µg/L) i Biedronka (86 µg/L), dok su veće vrijednosti zabilježene u onima iz Tesca (94 µg/L), Kauflanda (93 µg/L) i privatnih trgovina (92 µg/L). U usporedbi s razinama fluorida između poljskog i uvoznog piva uočili su neke razlike ovisno o zemlji porijekla. U usporedbi s uvoznim pivima, poljska piva karakterizirana su najmanjom srednjom koncentracijom fluorida (89 µg/L). Niske srednje razine vrijednosti primijećene su i u ukrajinskom (91 µg/L), njemačkom (106 µg/L) i armenskom (130 µg/L) pivu.³⁶

Količine proizvedene vulkanskim erupcijama se mogu akumulirati u biljkama i ući u vodu koja se koristi u proizvodnji piva. Smatra se da je to razlog visokih razina fluorida u tajlandskim, kineskim, meksičkim i talijanskim pivima, mnogo višim u usporedbi s poljskim, njemačkim i ukrajinskim pivima. Drugo objašnjenje za veći sadržaj ovog elementa u pivu može biti upotreba umjetno fluorirane vode. Piva iz Meksika, Italije, Kine i Vijetnama prikazala su velika standardna odstupanja. Može se pretpostaviti da su oni uglavnom uzrokovani razlikama u prirodnim razinama fluorida u vodama u različitim područjima zemlje. Istraživanje se provelo da bi se definirali učinci pijenja alkohol na rizik od kliničkih simptoma fluoroze. Voda je bitna sirovina u proizvodnji piva. U zabrinjavajućoj mjeri kvaliteta te kemijski sastav vode određuju kvalitetu konačnog proizvoda. Kemijski sastav vode presudan je za specifični okus i svojstva piva. Iako apsorpcija fluorida u niskim koncentracijama pronađena u raznim izvorima pomaže u zaštiti zuba od propadanja, višak može dovesti do fluoroze koja se često uočava u područjima kao Kina, Etiopija i Kenija . Dijetalni referentni unos preporučen od strane Nacionalne akademije znanosti za hranu i prehranu u Americi je unos fluorida 3–4 mg / dan, a gornja razina unosa iznosi 10 mg / dan za odrasle . U Poljskoj, Institut za hranu i prehranu u Varšavi također preporučava 3-4 mg / dan za odrasle. U Velikoj Britaniji dnevna preporučena doza iznosi 1,82 mg / dan . Važno je da se preporučeni dnevni unos razlikuje i o dobi čovjeka. Uz to, razine fluorida u uzorcima vode koji potječu s određenog područja mogu se znatno razlikovati, kao što pokazuju istraživanja o fluoridima u pitkoj vodi u Čileu. U studiji o jezeru Victoria u Africi razina fluorida u vodi premašuje standarde postavljene od strane Svjetske zdravstvene organizacije i smatra pivo kao bogati izvor fluora koji se unosi u tijelo.³⁶

Znatne količine spojeva fluora mogu potjecati iz neantropogenih izvora, npr. područja značajnih za vulkanske aktivnosti, što pokazuje da čak i u slabo industrijaliziranim područjima fluor može postati ozbiljan problem i predstavljati opasnost za zdravlje ljudi i životinja . Razina fluorida sadržanog u alkoholu uglavnom je povezana s kemijskim sastavom vode, pa stoga pivo ili vino tj. alkoholna pića s najmanjom količinom alkohola imaju najviše razine fluorida. Istraživanje provedeno u etiopskoj dolini Rifta pokazalo je znatno veću razinu u regionalnom

pivu i medovini nego u vodi za piće, najvjerojatnije uzrokovano kuhanjem fermentiranog zrna u bunarima koji sadrže vodu s visokom razinom fluorida. Uz to, žito uzgojeno u regijama s visokim sadržajem fluorida u tlu također može nakupiti ovaj element. Istraživanja su potvrdila da su pića etiopskih alkoholnih pića imala znatno veći rizik od fluoroze od onih koji ne piju, što potvrđuje ulogu općeg lokalnog etiopskog alkohola kao izvora fluora i utjecaj kvalitete vode na razine fluora u pivima. Smatra se da sadržaj fluorida također utječe na proces usitnjavanja, te da je odgovoran za razgradnju škroba koji se nalazi u žitaricama s fermentiranim kvascem. Pivski slad može imati koncentraciju fluorida do 12 000 µg/L. Istraživanja pokazuju da fluoridi ostaju u toku nakon što se odvoji od sladovine, što ne povećava sadržaj ovog elementa u pivu. Uspoređujući mineralnu vodu i vodu iz slavine koja se koristi u proizvodnji sladovine, pokazao je da fluoridi u njihovoj mineralnoj vodi smanjuje njezinu kiselost, što je značajno jer povećani pH smanjuje razgradnju proteina u sladovine i inhibira prolitičke enzime, odnosno one koji su odgovorni za razgradnju škroba. Ti procesi presudni su za kvalitetu i okus piva, pjenjenje i rok trajanja. Uz to, viši pH pojačava ekstrakciju nekih nepoželjnih spojeva u sladovine, npr. polifenola, štetno za njegovu kvalitetu i boju. Koncentracija ovisi o mjestu proizvodnje.³⁶ Na primjer, Carlsberg i Heineken proizvedeni u Velikoj Britaniji imaju niže koncentracije fluorida, isto kao i piva koja se kuhaju u Danskoj i Nizozemskoj. Alkoholičari mogu unositi više od 50 jedinica alkohola tjedno, a Institut za hranu i prehranu definira jednu dozu piva od 330 ml, alkoholičari mogu popiti više od sedam doza piva dnevno (2 do 3 litre dnevno). Nova istraživanja pokazuju da se negativni učinci fluorida mogu pojaviti prije bilo kakvih vanjskih simptoma bolesti. Kronična izloženost niskim razinama može značajno povećati sintezu ROS-a i protuupalnih medijatora u tijelu, procese odgovorne za razvoj brojnih upalnih bolesti. Brojne studije koje su analizirali Peckham i Awofeso ukazuju da ne postoji sigurna razina fluorida za ljude, a univerzalnost i dostupnost ovog elementa u prirodi trebale bi rezultirati mjerama s ciljem smanjenja njegove potrošnje širom svijeta. Mnoge su zemlje kao Njemačka, Nizozemska, Švedska i Švicarska, zbog straha od posljedica utjecaja prekomjerne količine fluorida na ljudsko tijelo, zaustavile fluoriranje vode. Trenutno samo 350 milijuna svjetskog stanovništva pije fluoriranu vodu, od čega je 200 milijuna u SAD-u. Iako fluoridi sprječavaju razvoj zubnog kamenca, nova izvješća sugeriraju potrebu za smanjenjem unosa i prevenciju propadanja zuba bez upotrebe fluora. Na temelju studija može se zaključiti da je pivo značajan izvor fluoridnih iona za čovjeka. Studija je također primijetila značajne razlike u koncentraciji fluorida u odnosu na zemlju u kojoj se proizvodi piva. Te razlike mogu biti povezane s kvalitetom vode u zemlji i regiji.³⁶ U slici

1.12. jača crvena obojenost prikazuje zemlje gdje se provodi fluoriranje vode, dok siva boja označava da nema fluoriranja vode.



Slika 1.12. Fluoriranje vode po državama ⁴⁷

1.4.2. Utjecaj fluorida na ljudsko zdravlje

Fluor je neizbježni dio biosfere i ljudskog života. Prirodne vode sadrže fluor u različitim koncentracijama, od tragova do nekih mg /L pa čak i toksične koncentracije. Vode s visokim koncentracijama fluorida obično se nalaze u podnožju visokih planina i na područjima s geološkim naslagama morskog podrijetla. Najviše razine fluorida zabilježene su u kenijskim jezerima Elementaita (1640 mg / L) i Nakuru (2800 mg / L). Koncentracije fluora u okolišnom zraku uglavnom su niže od 1 $\mu\text{g} / \text{m}^3$, a ispušta se u zraku u obliku plinovitih ili čestica fluorida iz prirodnih izvora, poput otapanja minerala, vulkana, morskih aerosola i šumskih požara te iz različitih industrijskih aktivnosti, poput fosfatnih gnojiva i proizvodnje elementarnih fosfora, aluminijske tvari, topljenje, rafiniranje nafte, proizvodnja stakla, opeke ili keramike. Izgaranje ugljena i goriva te kontrolirano fluoriranje pitke vode doprinosi disperziji fluorida. Korištenje fluorovih spojeva koji služe kao farmaceutski proizvodi, agrokemikalije, rashladna sredstva, pesticidi, površinski aktivne tvari, sredstva za gašenje požara, vlakna, membrane i izolacijski materijali su u porastu. Preko 20% odobrenih farmaceutskih sredstava, odnosno lijekova i 30-40% komercijalno dostupnih agrokemikalija, čine organofluorne smjese. Svi ti procesi i uporabe rezultiraju akumulacijom fluoridnih spojeva u tlu, površini vode i podzemnim vodama, zraku i živim organizmima. Male količine fluorida pokazuju korist za zdravlje zubi. To je rezultiralo

širokom primjenom fluorida u pastama za zube. Kontinuirano izlaganje visokim razinama dovodi do ozbiljnih štetnih učinaka na ljude, koji uključuju razvoj zubnog fluora. Dnevni unos fluora za djeca između 0,05 i 0,07 mg / kg tjelesne težine, koja je još uvijek prihvaćena u cijelom svijetu, temelji se na empirijskim promatranjima.³⁷

U Europi je Europska uprava za sigurnost hrane (EFSA), zbog dokazane koristi malih količina fluora u prevenciji karijesa, odredila dovoljan unos fluora iz svih izvora (uključujući i dijetalne izvore) od 0,05 mg / dan / kg tjelesne težine i za djecu i za odrasle. Primarni izvori unosa fluora za ljude su voda, pića i hrana. Postoje mnogi štetni učinci povezani s fluorom. Njihovi su simptomi nespecifični i vrlo su slični štetnim i / ili nuspojavama mnogih drugih lijekova, vitamina, minerala ili dodataka prehrani. Stoga ne bismo trebali biti iznenađeni ako se štetni učinci povezani s fluoridom pripisuju drugim uzrocima. Predloženi su blagotvorni učinci fluorida na zdravlje zuba i na povećanje sadržaja minerala u kosti. Kod liječenja osteoporoze od 1960-ih, fluorid se unosi u visokoj dozi (približno 20-30 mg / dan) te se koristi se za liječenje osteoporoze ovisno o dobi. Takvo liječenje trenutno se ne preporučuje. Iako može povećati koštanu masu, novonastaloj kosti može nedostajati normalna struktura i čvrstoća.³⁷ Fluoridni ion, koji veže kalcij i ometa aktivnost proteolitičkih i glikolitinskih enzima te kao takav, njegova toksičnost ovisi o vrsta spoja koji se unosi. Općenito, slabo topive ili ne topive soli anorganskih fluorida, poput kalcijevog fluorida, manje su toksične od onih topljivih, poput natrijevog fluorida. Akutna izloženost stvara fluorovodičnu kiselinu pri pH tipičnom za želučani sok. Akutna visoka oralna izloženost može dovesti do mučnine, povraćanja, bolova u trbuhu, proljeva, pospanosti, glavobolje, kome, konvulzija srčanog zastoja, paralize mišića, grča ekstremiteta i smrt. Najčešće citirani raspon za sigurno smrtonosnu dozu natrijevog fluorida temelji se na pregledu izvještaja o slučaju koji su pripremili Hodge i Smith. Postavljen je između 32 i 64 mg / kg tjelesne težine, što odgovara 5 do 10 g natrijevog fluorida za osobu od 70 kg . Vjerojatna toksična doza za djecu, definirana kao doza unesenog fluorida koja bi trebala pokrenuti trenutnu terapijsku intervenciju i hospitalizaciju , zbog vjerojatnosti ozbiljnih toksičnih posljedica, postavlja se na 5,0 mg / kg tjelesne težine.³⁷ Kontakt tekućeg HF s kožom može proizvesti ozbiljne opekline jer je nagrizajući za oči i sluznice respiratornog trakta. Osnova liječenja trovanja fluoridom je intravenska ili intramišićna terapija kalcijem. Dokazano je da djeca koja žive u područjima koja su bogata fluoridima imaju pet puta veće šanse za razvijanje kvocijenta niske inteligencije (IQ) od onih koja žive u područjima s manje fluorida. Ranije studije sugerirale su zaštitni učinak protiv Alzheimerove bolesti. Najveća oštećenja strukture i funkcije mogu nastati djelovanjem kompleksa Al-F. Ti kompleksi mogu prijeći

krvno-moždanu barijeru i akumulirati se u mozgu uzrokujući tako neurotoksičnost mozga. Sugerirane su mnoge druge asocijacije između povećane koncentracije fluora u fluoriranoj vodi za piće i mogućih štetnih učinaka, npr. smanjena ukupna stopa plodnosti i kod žena i kod muškaraca, dijabetes i veće oštećenje funkcije štitnjače te gastrointestinalnog trakta. Osim profesionalne izloženosti ili izlaganja fluoridu ugljenom ili gorivom, izlaganje fluoru udisanjem je zanemarivo. Kožna apsorpcija je beznačajna, osim u slučajevima opekline fluorovodoničnom kiselinom. Loša bioraspoloživost fluorida, u rasponu od 4–24%, promatrano iz hrane kao što je koštano brašno, riblje koštano brašno, konzervirane srdele i kokoške brašno, pripisuje se visokom udjelu kalcija. Utvrđeno je da je bioraspoloživost fluora iz tipičnih obroka koji se jedu u različitim regijama Indije niska (2–32%). U odraslih se oko 50% dnevnog unosa fluora poveže s kalcificiranim tkivima u roku od 24 sata, a preostalih 50% izluči mokraćom.³⁷

Urin se smatra najprikladnijim biomarkerom za predviđanje unosa fluorida za skupine ljudi, ali ne i za pojedince. Količina fluora u površinskoj kosti, znoju i ljudskom mlijeku je ograničena i čini se neprikladnima za određivanje suvremene izloženosti ljudi fluoru. Za razliku od suvremenih markera, čije koncentracije fluora daju snimku u određenom trenutku i podložne su promjenama zbog nedavnog unosa fluora i određenih fizioloških promjena, koncentracija fluora u noktima i kosi je kumulativna. Odražava prosječnu razinu unosa tijekom vremenskog razdoblja uzimajući u obzir njihovu stopu rasta. Njihova je glavna prednost nad tekućinama i tkivima kao biomarkerima za izlaganje fluoridu u tome što se lako mogu dobiti na neinvazivan način. Glavna su pitanja vezana uz fluor u noktima ili kosi, jer se čini da su biomarkeri priprema uzorka za analizu i velika mogućnost vanjske kontaminacije. Veće vrijednosti u noktima i kosi zabilježene su u populacijama profesionalno izloženim fluoridu ili populacijama koje žive u endemičnim fluoridnim područjima. Uz to, gustoća kostiju možda neće biti povezana samo s izloženošću fluoru ili sadržajem fluora u kosti. Stoga su se zubi, posebno treći kutnjaci ili pretkutnjaci koji se obično vade, pojavili kao potencijalni povijesni biomarkeri izloženosti fluoru. Prirodne vode namijenjene prehrani ljudi sadrže različite koncentracije fluorida, od tragova do nekih mg / L , pa čak i toksične koncentracije.³⁷

1.5. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije određene uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju teče zanemarivo malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.³⁸

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se potencijetrom i voltmetrom s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-odnosno pIon-metar. Ovi osjetljivi mjerni uređaji omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Potencimetrijska mjerenja provode se korištenjem dviju elektroda.

Referentna elektroda se najčešće upotrebljava, te njen potencijal ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potencimetrijskoj ćeliji. Potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja se ne mijenja. Druga elektroda koja se upotrebljava je indikatorska elektroda te njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji³⁸

1.5.1. Metoda dodatka standarda

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

$$E_1 = \text{konst.} + S \log c_x y \alpha \quad (1)$$

,gdje je c_s (nepoznata) koncentracija određivanog kationa u otopini, y njegov (nepoznati) koeficijent aktiviteta, a α udio slobodnih aktivnih iona u otopini. Umnožak $c_x \cdot y \cdot \alpha$ predstavlja aktivitet određivanog aktivnog iona u otopini.

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

$$E_2 = \text{konst.} + S \log(V_i c_x + V_s c_s) / (V_i + V_s) y' \alpha' \quad (2)$$

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 te točnost metode dodatka standarda ovisi o valjanosti pretpostavke o nepromjenjivosti koeficijenta aktiviteta i udjela slobodnih aktivnih iona. Na promjena aktiviteta iona utječe promjena ionske jakosti. Kada ionsku jakost čini samo sol aktivnog iona, onda će dodatak standarda, pri koncentracijama većim od $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, značajno utjecati na promjenu koeficijenta aktiviteta odnosno i na pogrešku mjerenja.³⁹

1.5.2. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode detektiraju promjenu aktiviteta samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini, te 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 koje su različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. Nastaje kao posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini.⁴⁰

1.5.3. Fluorid ionsko-selektivna elektroda

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) pripada grupi elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar membrane, te ne pokazuju pokretljivost.⁴¹

Potencijal fluoridne elektrode kod temperature eksperimentalnog rada (25 °C) dat je Nernstovim izrazom:

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

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



Ravnotežu možemo prikazati preko konstante disocijacije kiseline: ⁴²

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

1.5.4. Primjena FISE u praktičnim analizama

U praktičnom radu FISE ima mnogostruku primjenu:

- Određivanje iona F⁻ u anorganskim tvarima dimećoj HNO₃, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama
- Određivanje iona F⁻ u organskim tvarima ili spojevima
- Određivanje iona F⁻ u okolišu: zraku, otpadnim vodama morskoj vodi te vodi za piće
- Određivanje iona F⁻ u biologiji, medicini i industriji prerade i proizvodnji hrane u različitim uzorcima kao što su: kosti, biljke, zubi, pića, urin itd. ⁴³

1.5.5. Vrijeme života FISE

Korištenjem FISE elektrodni odziv slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se primijetiti već nakon šest mjeseci poslije kupnje

te odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjedivanja ili ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog, elektroda ponovo pokazuje teorijski odziv.⁴⁴

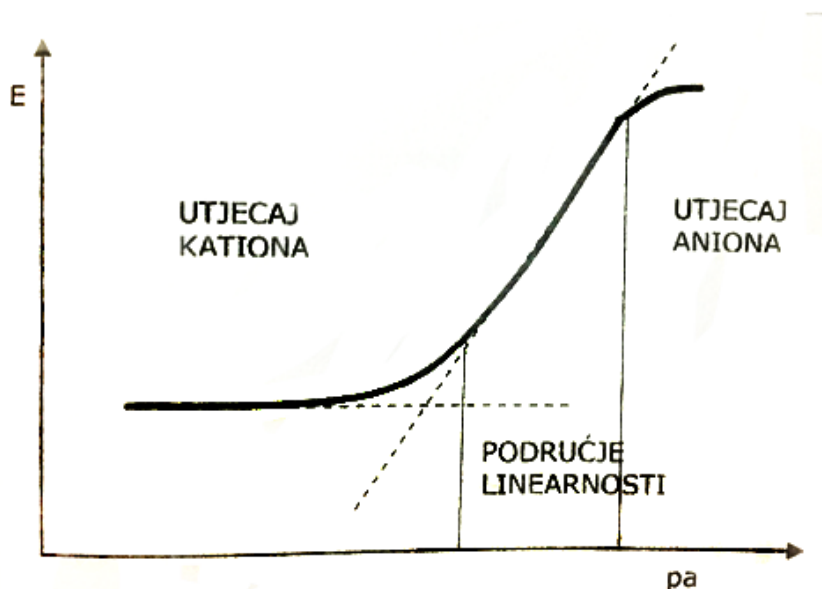
1.5.6. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode

Granica detekcije se može definirati kao koncentracija gdje elektroda u određenim uvjetima više ne može pratiti promjenu potencijala, odnosno kao što slika 1.13. prikazuje, to je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarene krivulje. Donja granica detekcije za FISE je oko 10^{-6} mol/L. Pretpostavlja se da je granica detekcije fluorida pod utjecajem otapanja LaF_3 .⁴⁵

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

$$dE / d \log c = 0.059 / z_j = s \quad (6)$$

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



Slika 1.13. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije⁴⁶

2. Eksperimentalni dio

2.1. Metodika

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

Natrijev fluorid (NaF), Kemika, Zagreb

Octena kiselina (CH₃COOH), Kemika, Zagreb

EDTA (Kompleksal III, C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ x H₂O), Kemika, Zagreb

Natrijev klorid (NaCl), Kemika, Zagreb

Natrijev hidroksid (NaOH), Kemika, Zagreb

2.2. Priprava otopina

2.2.1. Priprema 0,1000 mol/L EDTA 300 mL

Za pripravu 0,1 mol/L EDTA otopi se 11.1672 g EDTA u 300 mL destilirane vode.

2.2.2. Priprema pufera (TISAB)

U 300 mL 0,1 mol/L otopine EDTA otopi se 58.0597 g NaCl ($M(\text{NaCl}) = 58.4428 \text{ g/mol}$), 37.2366 g NaOH ($M(\text{NaOH}) = 39.9971 \text{ g/mol}$) i doda 57 mL CH₃COOH ($M = 60,0520 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,05 \text{ kg/L}$, $w = 99,5 \%$). Izmjeri se pH pripravljene otopine, te se dodatkom octene kiseline pH podesi na vrijednost 5,5. Zatim se otopina prenese u tikvicu od 1 L i nadopuni destiliranom vodom do oznake.

2.2.3. Priprema otopine za razrjeđenje

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

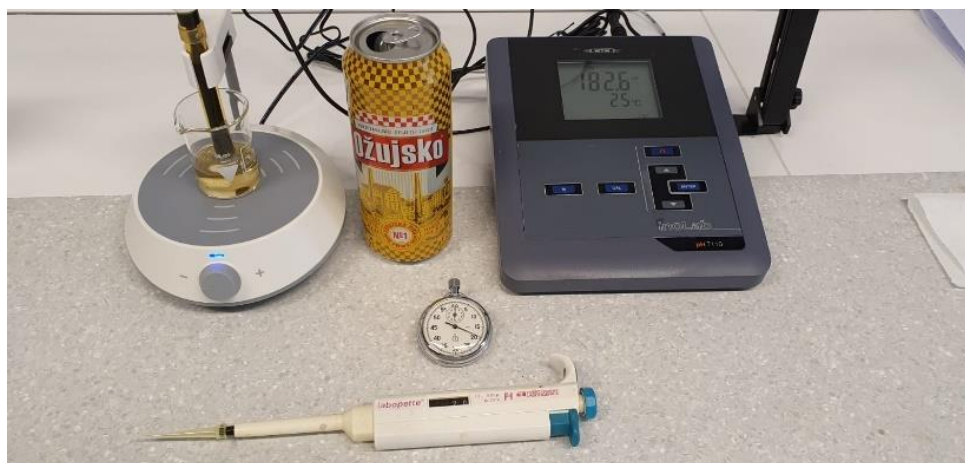
2.2.4. Priprema 0,1000 mol/L otopine NaF

NaF ($M(\text{NaF}) = 41,99 \text{ g/mol}$) se suši dva sata u sušioniku pri 110°C , nakon hlađenja u eksikatoru, izvaži se 0,2102 g te ga se otopi u 50 mL otopine za razrjeđenje. Niže koncentracije NaF pripremljene su razrjeđenjem primarne koncentracije NaF.

2.3. Mjerni uređaji i pribor

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

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



Slika 2.1. Uređaj za potencijometrijsko određivanje



Slika 2.2. Uređaj za određivanje pH vrijednosti

3. Rezultati mjerenja

U sljedećim tablicama i slikama prikazani su rezultati volumnog udjela alkohola, pH te ostale karakteristike ispitivanih piva.

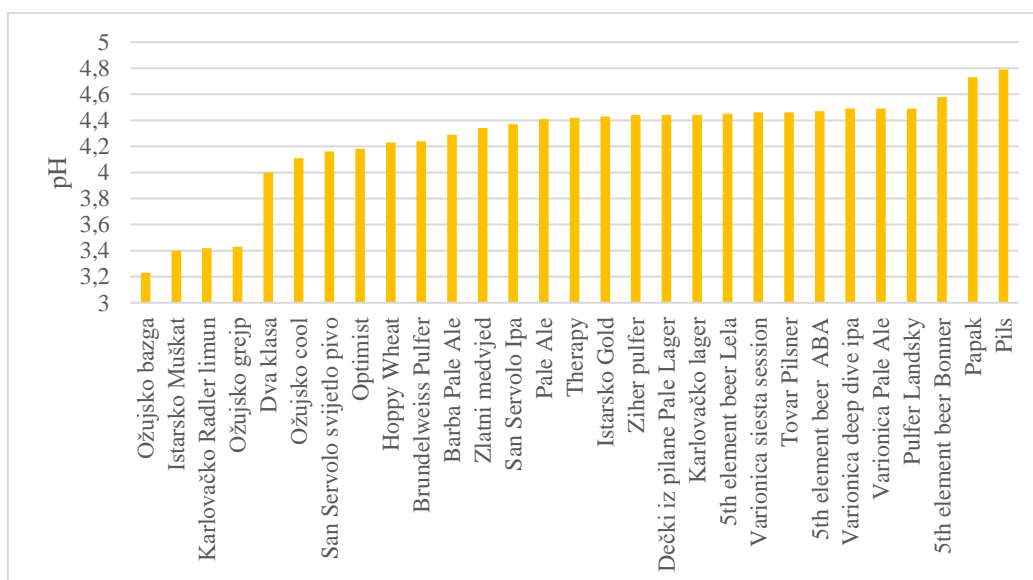


Slika 3.1. Ispitivani uzorci piva

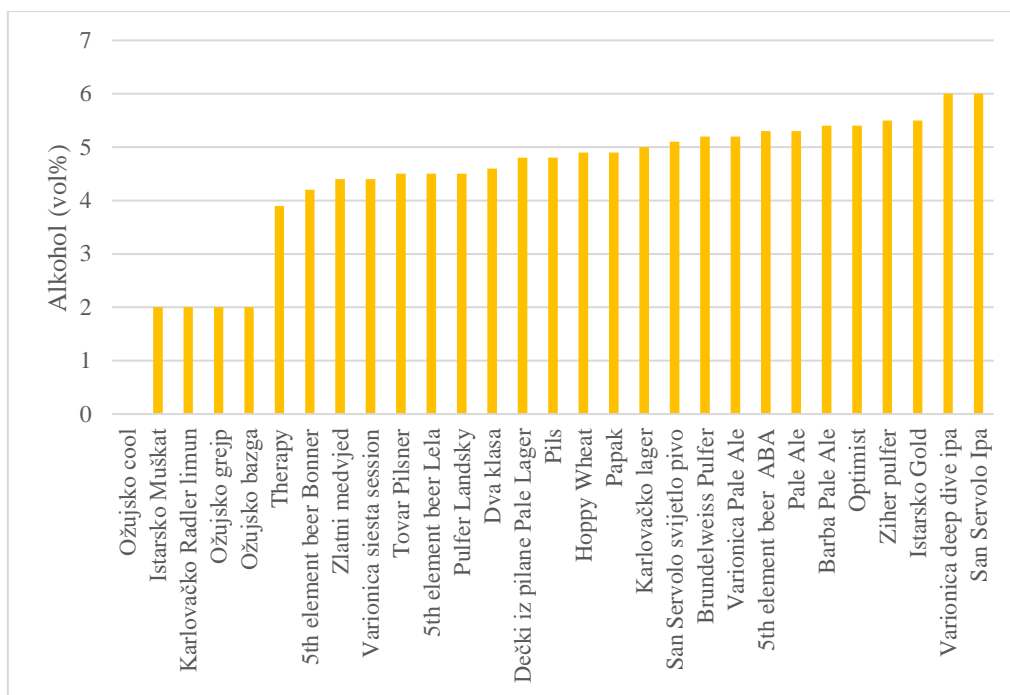
Tablica 3.1. Svijetla piva i njihove karakteristike

Uzorak	Naziv	Boja	Pivovara	alkohol, vol%	pH
1	San Servolo svijetlo pivo	Svijetlo	Buj	5,1	4,16
2	San Servolo Ipa	Svijetlo	Buj	6	4,37
3	Optimist	Svijetlo	Bura Brew Poreč	5,4	4,18
4	5th element beer Bonner	Svijetlo	Daruvar	4,2	4,58
5	Dečki iz pilane Pale Lager	Svijetlo	Daruvar	4,8	4,44
6	5th element beer Lela	Svijetlo	Daruvar	4,5	4,45
7	5th element beer ABA	Svijetlo	Daruvar	5,3	4,47
8	Istarsko Gold	Svijetlo	Istra	5,5	4,43
9	Istarsko Muškat	Svijetlo	Istra	2	3,4
10	Karlovačko lager	Svijetlo	Karlovac	5	4,44
11	Karlovačko Radler limun	Svijetlo	Karlovac	2	3,42
12	Barba Pale Ale	Svijetlo	L.A.B. Split	5,4	4,29
13	Dva klasa	Svijetlo	Medvedgrad	4,6	4
14	Zlatni medvjed	Svijetlo	Medvedgrad	4,4	4,34
15	Varionica deep dive ipa	Svijetlo	Mrazek d.o.o	6	4,49
16	Varionica siesta session	Svijetlo	Mrazek d.o.o	4,4	4,46

17	Papak	Svijetlo	Mrazek d.o.o	4,9	4,73
18	Varionica Pale Ale	Svijetlo	Mrazek d.o.o	5,2	4,49
19	Ziher pulfer	Svijetlo	Tramvaj pivo d.o.o	5,5	4,44
20	Brundelweiss Pulfer	Svijetlo	Tramvaj pivo d.o.o	5,2	4,24
21	Pulfer Landsky	Svijetlo	Tramvaj pivo d.o.o	4,5	4,49
22	Ožujsko cool	Svijetlo	Zagreb	0	4,11
23	Ožujsko grejp	Svijetlo	Zagreb	2	3,43
24	Ožujsko bazga	Svijetlo	Zagreb	2	3,23
25	Ožujsko svijetli lager	Svijetlo	Zagreb	5	4,24
26	Tovar Pilsner	Svijetlo	Zeppelin craft brewery d.o.o Bjelovar	4,5	4,46
27	Hoppy Wheat	Svijetlo	Zmajska	4,9	4,23
28	Therapy	Svijetlo	Zmajska	3,9	4,42
29	Pale Ale	Svijetlo	Zmajska	5,3	4,41
30	Pils	Svijetlo	Zmajska	4,8	4,79



Slika 3.2. Vrijednosti pH u ispitivanim uzorcima svijetlih piva

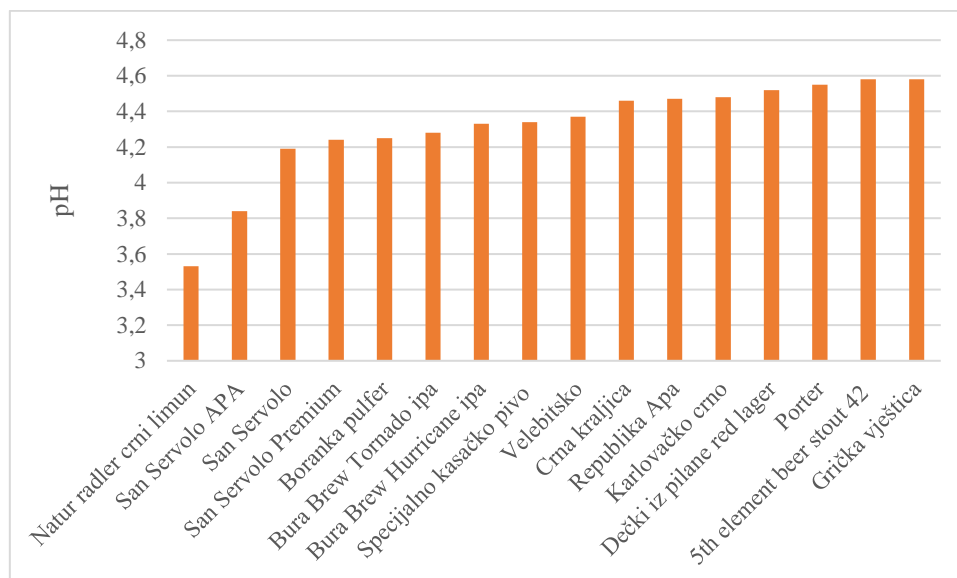


Slika 3.3. Vrijednosti volumnog postotka alkohola u uzorcima svijetlih piva

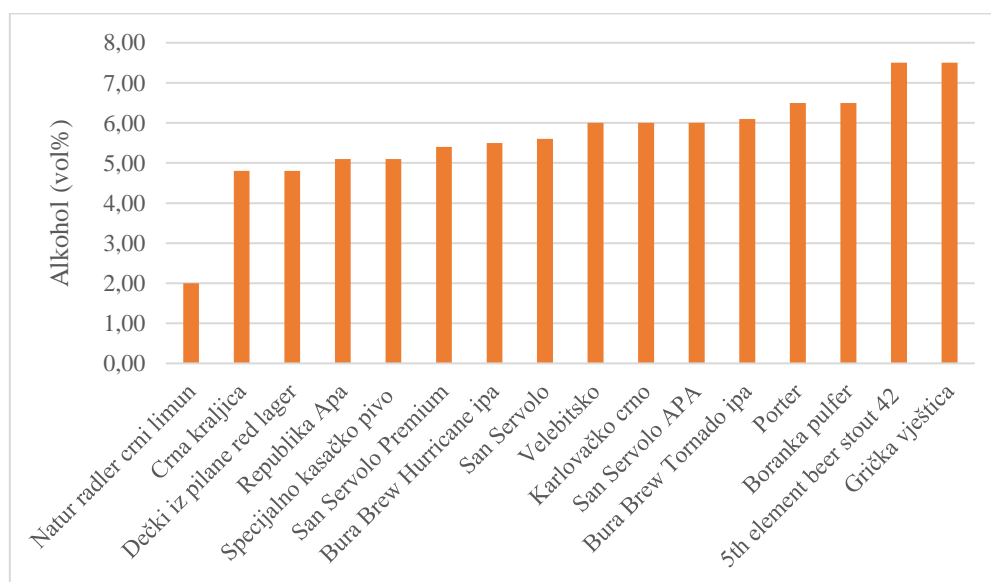
Tablica 3.2. Tamna piva i njihove karakteristike

Uzorak	Naziv	Boja	Pivovara	Alkohol, vol%	pH
1.	San Servolo	Tamno	Buj	5,6	4,19
2.	San Servolo Premium	Tamno	Buj	5,4	4,24
3.	San Servolo APA	Tamno	Buj	6	3,84
4.	Bura Brew Tornado ipa	Tamno	Bura Brew, Poreč	6,1	4,28
5.	Bura Brew Hurricane ipa	Tamno	Bura Brew, Poreč	5,5	4,33
6.	5th element beer stout 42	Tamno	Daruvar	7,5	4,58
7.	Dečki iz pilane red lager	Tamno	Daruvar	4,8	4,52
8.	Karlovačko crno	Tamno	Karlovac	6	4,48
9.	Natur radler crni limun	Tamno	Karlovac	2	3,53
10.	Republika Apa	Tamno	L.A.B Split	5,1	4,47
11.	Specijalno kasačko pivo	Tamno	Ličanka	5,1	4,34
12.	Velebitsko	Tamno	Ličanka	6	4,37
13.	Crna kraljica	Tamno	Medvedgrad	4,8	4,46
14.	Grička vještica	Tamno	Medvedgrad	7,5	4,58
15.	Varionica neon Stout	Tamno	Mrazek	6,2	4,4
16.	Boranka pulfer	Tamno	Tramvaj	6,5	4,25

17.	Ožujsko rezano	Tamno	Zagreb	5,9	4,36
18.	Tomislav	Tamno	Zagreb	7,3	4,58
19.	Porter	Tamno	Zmajaska	6,5	4,55



Slika 3.4. Vrijednosti pH u ispitivanim uzorcima tamnih piva



Slika 3.5. Vrijednosti volumnog postotka alkohola u uzorcima tamnih piva

3.1. Potenciometrijsko određivanje sadržaja fluoridnih iona u različitim vrstama piva

Ispitivan je udio fluorida u pivu metodom standardnog dodatka. Uzeto je 10 mL uzorka piva te 10 mL otopine za razrjeđenje, te preneseno u čašu od 50 mL. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Fluoridi su određivani u 19 uzoraka tamnog piva i 30 uzoraka svijetlog piva.

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

Za metodu standardnog dodatka za određivanje fluorida u pivima korišten je sljedeći segmentni oblik jednadžbe pravca:

$$\frac{\frac{c_S \times V_S}{V_A}}{-c_A} + \frac{\frac{(V_A + V_S) \frac{E}{10^S}}{V_A \times c_A}}{1} = 1 \quad (7)$$

Os apscisa Os ordinata

Masena koncentracija fluorida (γ) u uzorku $\frac{\mu\text{g fluorida}}{L \text{ uzorka}}$ (piva) izračunata je pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\gamma = -c_A \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \times \frac{V_{\text{uzorka}}(\text{mL})}{V_{\text{analita}}(\text{mL})} \times M \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times F \quad (8)$$

$-c_A$ = nul-točka segmentnog oblika jednadžbe pravca

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

V_S = volumen standarda (mL)

$S = 59$ mV/koncentracijska dekada (nagib)

E = izmjereni potencijal (mV)

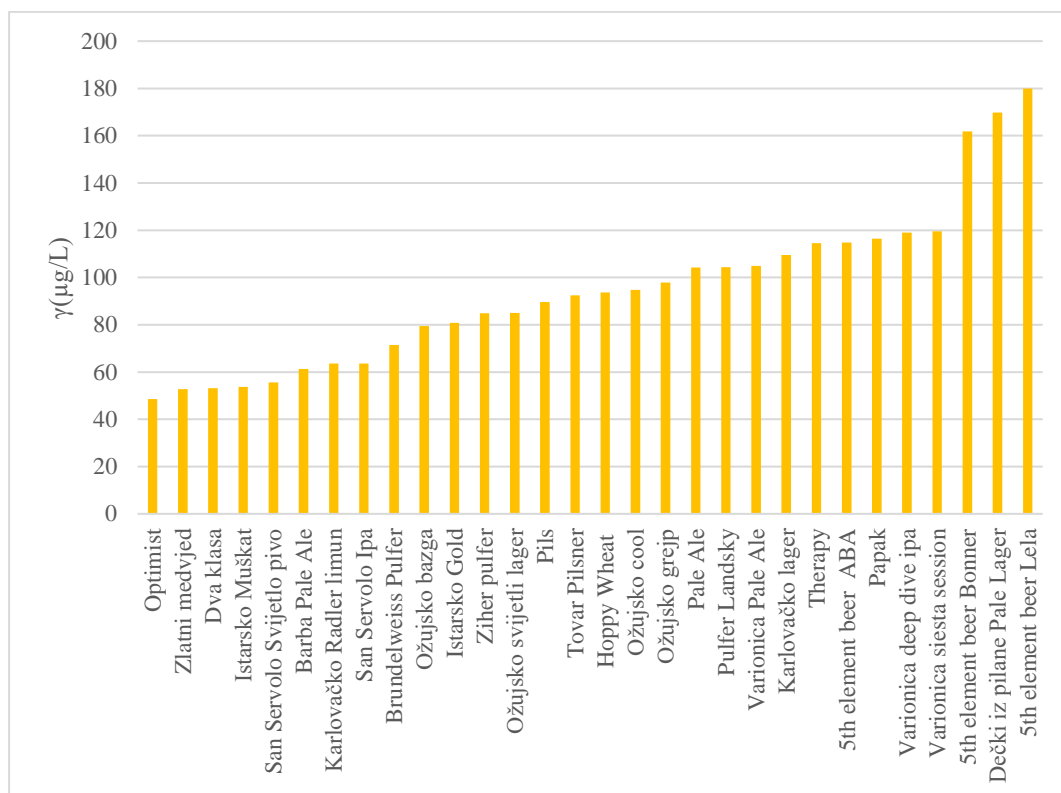
$V_{\text{mjereneog uzorka}}$ = volumen analita + volumen pufera = 20 mL

V_{analita} = 10 mL

$F = 10^6$ (faktor korelacije g \rightarrow μg)

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

3.2. Rezultati mjerenja u svijetlim pivima dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)



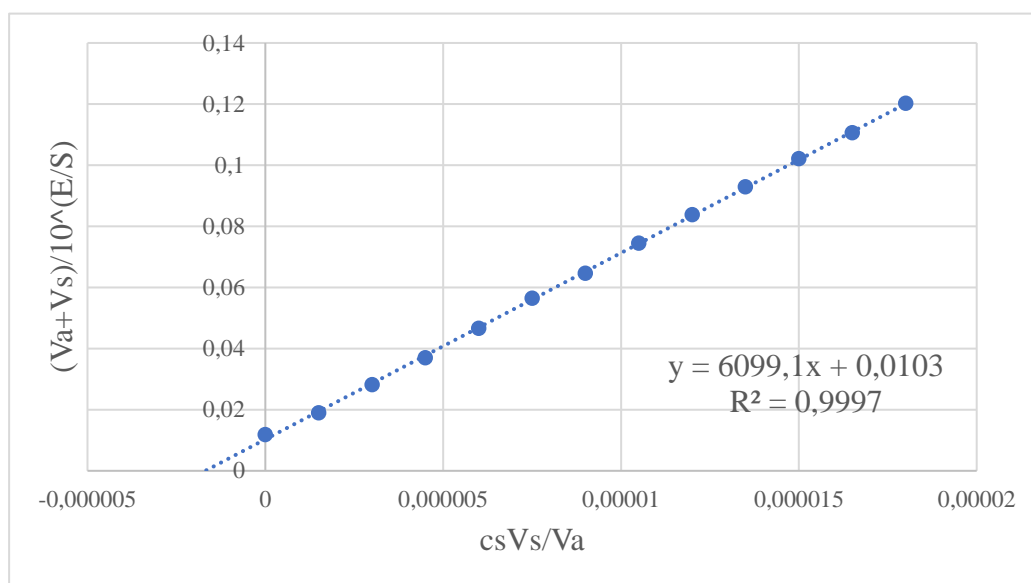
Slika 3.6. Masene koncentracije fluorida u svijetlim pivima

Tablica 3.3. Rezultati mjerenja u pivu San Servolo (uzorak 1) svijetlo dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	190	190,5	0	191,3	192,3	0	193,9	194,1
0,03	178	178,5	0,02	184,3	183,5	0,02	184,5	184,8
0,06	169,2	168,3	0,04	176,2	176	0,04	177	178
0,09	162,3	161,4	0,06	169,2	169,5	0,06	171,9	171,3
0,12	157	155,5	0,08	164,2	164,6	0,08	166,2	165,1
0,15	152,1	150,6	0,1	159,8	160	0,1	161,5	160,4
0,18	147,9	147,2	0,12	155,8	155,9	0,12	158,3	156,6
0,21	144,6	143,6	0,14	152,4	152,8	0,15	153,2	151,4

0,24	141,3	140,6	0,16	149,6	149,8	0,18	148,9	147,8
0,27	138,5	138	0,18	147,4	147,2	0,21	145,2	144,1
0,3	136,2	135,6	0,2	145	144,4	0,24	142	141,2
0,33	133,8	133,6	0,22	142,9	142,2	0,27	139,2	138,4
0,36	130,7	131,5	0,24	140,7	139,9	0,3	136,5	135,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu San Servolo svijetlo iznosi $55,58 \pm 5,10 \mu\text{g/L}$.



Graf 3.1. Grafički prikaz određivanja nul-točke iz metode standardnog dodatka za pivo San Servolo svijetlo

Iz dobivene jednadžbe pravaca, izračuna se nul točka koja predstavlja množinsku koncentraciju fluorida u mjerenom uzorku.

Primjer izračuna nul točke jednadžbe pravca za 1. mjerjenje za pivo San Servolo:

$$y = 6099,1x + 0,0103$$

$$x = c_A$$

$$0 = 6099,1 \times c_A + 0,0103$$

$$-6099,1 \times c_A = 0,0103$$

$$c_A = -1,6609 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Dalje, iz jednadžbe 8 izračuna se masena koncentracija fluorida u analiziranom pivu.

Primjer izračuna masene koncentracije fluorida za 1. mjerjenje za pivo San Servolo svijetlo:

$$\gamma = -1,6609 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{20 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \times 19 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 10^6 \mu\text{g}$$

$$\gamma = 63,11 \mu\text{g/L}.$$

Konačno iz dobivenih vrijednosti svih 6 mjerjenja svakog piva, izračuna se prosječna masena koncentracija fluorida ($\bar{\gamma}$) uz standardno odstupanje (σ) pomoću sljedećih jednadžbi.

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6}{6} \quad (9)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 (\gamma_i - \bar{\gamma})^2} \quad (10)$$

Tablica 3.4. Rezultati mjerjenja u pivu San servolo Ipa (uzorak 2) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	185,6	187,7	0	192,2	192,3	0	192,5	192,7
0,03	176,1	178,3	0,02	182,5	183,4	0,02	184,2	185,2
0,06	166,5	169,1	0,04	174,7	176,3	0,04	176,2	177
0,09	161,2	161,7	0,06	169,3	168,8	0,06	170,9	171,6
0,12	155,6	156,4	0,08	163,8	164,1	0,08	165,9	165,7
0,15	150,7	151,6	0,1	159,5	159,9	0,1	161,7	161
0,18	146,9	147,8	0,12	155,9	156,1	0,12	157,6	157,3
0,21	143,4	144,6	0,14	153	153	0,15	152,5	152,5
0,24	140,3	141,8	0,16	149,8	150	0,18	148,5	148,5
0,27	137,5	138,9	0,18	147,6	147,5	0,21	145	145,1
0,3	135,1	136,6	0,2	145,2	145,5	0,24	142,3	142,4
0,33	133	134,4	0,22	142,9	143,2	0,27	139,4	139,8
0,36	131	132,3	0,24	141,3	141,4	0,3	137	137,3

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu San Servolo Ipa iznosi $63,64 \pm 4,91 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.5. Rezultati mjerenja u pivu Optimist Bura Brew Poreč (uzorak 3) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	189,4	190,6	0	191,6	192	0	193,8	194
0,03	179,8	180,9	0,02	184	184,3	0,02	186,6	185,5
0,06	170,3	170,8	0,04	176,1	177,9	0,04	178,1	178,1
0,09	162,6	164,3	0,06	169	171,3	0,06	171	171
0,12	156,6	158,2	0,08	164	165,4	0,08	165,3	165,8
0,15	151,8	153,6	0,1	159,8	160,2	0,1	160,3	161,8
0,18	148	149	0,12	155,3	156,4	0,12	156,2	158
0,21	144,8	145,5	0,14	152,4	152,7	0,15	151,3	152,7
0,24	141,8	142,1	0,16	149,6	149,1	0,18	147,3	148,2
0,27	138,8	139,2	0,18	147,6	146,5	0,21	143,5	144,6
0,3	136,6	136,6	0,2	145,3	144	0,24	140,5	140,9
0,33	134,2	134,2	0,22	142,8	141,8	0,27	137,7	138,1
0,36	131,8	132	0,24	140,7	139,6	0,3	135	135,4

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Optimist Bura Brew Poreč $48,61 \pm 7,67 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.6. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Bonner (uzorak 4) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	170,2	171,2	0	171,3	171,5	0	171,7	171,9
0,03	164,4	165,7	0,02	166,9	166,7	0,02	167,6	167,7
0,06	159,6	160	0,04	162,9	163,2	0,04	163,4	162,3
0,09	154,8	155,2	0,06	159,7	159,3	0,06	160,2	158,7
0,12	150,9	151	0,08	156,2	156,2	0,08	156,7	155,6

0,15	147,2	147,2	0,1	153,8	153,3	0,1	153,7	152,9
0,18	143,8	144,1	0,12	151,5	150,8	0,12	150,6	150,2
0,21	140,4	141,3	0,14	149,1	148,6	0,15	147,3	146,7
0,24	138	138,8	0,16	146,9	146,3	0,18	144,2	143,6
0,27	135,8	136,5	0,18	144,9	144,3	0,21	141,1	140,8
0,3	133,9	134,5	0,2	142,8	142,4	0,24	139	138,3
0,33	132	132,5	0,22	141	140,8	0,27	136,7	136,1
0,36	130,1	130,5	0,24	139,3	139,1	0,3	134,5	133,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu 5th element beer Bonner $161,74 \pm 7,85 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.7. Rezultati mjerenja u pivu Dečki iz pilane Pale Lager (uzorak 5) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	166,9	167,1	0	167,5	167,7	0	168,1	168,3
0,03	160,8	160,7	0,02	162,9	163,1	0,02	163,5	163,2
0,06	155,7	155,4	0,04	158,8	159,3	0,04	159,9	159,2
0,09	151	150,6	0,06	155,1	155,5	0,06	156,3	155,9
0,12	147,4	146,9	0,08	152,2	152,1	0,08	153,5	152,8
0,15	143,9	143,6	0,1	149	149,2	0,1	150,6	149,6
0,18	141	140,6	0,12	146,3	146,5	0,12	147,8	147
0,21	138,3	137,8	0,14	143,5	144	0,15	144,4	143,6
0,24	135,8	135,5	0,16	141,4	141,8	0,18	141,8	140,7
0,27	133,6	133,3	0,18	139,3	139,6	0,21	139	137,9
0,3	131,6	131,2	0,2	137,5	137,8	0,24	136,8	135,5
0,33	129,7	129,4	0,22	135,8	136,1	0,27	134,5	133,4
0,36	127,9	127,5	0,24	134,2	134,4	0,3	132,3	131,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Dečki iz pilane Pale Lager $169,81 \pm 8,69 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.8. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela (uzorak 6) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	166,3	168	0	170,6	171,4	0	172,3	173,1
0,03	162,6	163,7	0,02	167,2	167,2	0,02	169	167,7
0,06	158	159,3	0,04	164,2	162,9	0,04	163,6	162,7
0,09	153,8	154,8	0,06	160,9	159	0,06	160,3	159,1
0,12	150,3	151,5	0,08	157,8	156	0,08	157,4	156
0,15	147,1	148,4	0,1	155,3	153,1	0,1	154,4	153,6
0,18	143,9	145,4	0,12	153,1	150,2	0,12	151,1	151
0,21	141,4	143	0,14	150,4	148,1	0,15	147,6	147,4
0,24	139,4	140,6	0,16	148,1	146	0,18	144,6	144,4
0,27	137,1	138,4	0,18	145,8	143,7	0,21	141,6	141,8
0,3	135,2	136,5	0,2	143,7	142	0,24	139,3	139,4
0,33	133,5	134,6	0,22	141,9	140,2	0,27	137,1	137,2
0,36	132	132,8	0,24	140	138,6	0,3	134,9	134,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu 5th element beer Lela $179,90 \pm 21,62 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.9. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer ABA (uzorak 7) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178	178,5	0	178,7	180,1	0	180,6	180,7
0,03	170,3	170,6	0,02	172,8	173,4	0,02	174,4	174,1
0,06	163,7	163,6	0,04	167,2	167,9	0,04	169,3	168,4
0,09	157,8	158,2	0,06	162,6	162,9	0,06	164,4	163,8
0,12	152,7	154,3	0,08	159,4	158,6	0,08	159,8	159,2
0,15	148,9	150,3	0,1	155,2	154,9	0,1	157,1	155,2
0,18	145,9	146,4	0,12	152,9	151,5	0,12	153,7	151,9
0,21	142,8	143,7	0,14	149,9	148,6	0,15	149,6	148
0,24	140,1	141,3	0,16	147,4	146,4	0,18	146,1	144,2

0,27	137,7	138,6	0,18	145,3	144,8	0,21	143,2	141,3
0,3	135,5	136,6	0,2	143	143,1	0,24	140,4	139
0,33	133,4	134,3	0,22	141,3	141,1	0,27	137,9	137,1
0,36	131,6	132,3	0,24	139,7	139,4	0,3	135,7	134,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu 5th element beer ABA $114,75 \pm 21,62 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.10. Rezultati mjerenja u pivu Istarsko Gold (uzorak 8) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	181,4	182,7	0	183,2	184,1	0	185,6	186,3
0,03	175,1	174,3	0,02	178,5	178,6	0,02	179,2	179,6
0,06	167,8	167,1	0,04	173,8	172,4	0,04	173,2	174,1
0,09	161,3	160,7	0,06	168,4	167,7	0,06	167,5	169,4
0,12	155,5	155,4	0,08	163,2	163	0,08	162,3	164,3
0,15	151,3	150,7	0,1	159,2	158,2	0,1	158,2	161
0,18	147,5	146,8	0,12	155,7	154,3	0,12	154,8	157,1
0,21	144,1	143,5	0,14	152,8	151,3	0,15	150,5	152,3
0,24	141,2	140,9	0,16	150	148,6	0,18	146,6	148,2
0,27	138,4	138,3	0,18	147,5	146,2	0,21	143,3	144,7
0,3	136,3	136,1	0,2	145,3	143,9	0,24	140,4	141,7
0,33	134,1	133,9	0,22	143,2	142,1	0,27	138,2	139
0,36	132,1	132	0,24	141,1	140,2	0,3	135,8	136,4

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Istarsko Gold $80,78 \pm 5,33 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.11. Rezultati mjerenja u pivu Istarsko Muškac (uzorak 9) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	192,4	194,4	0	194,1	194,9	0	194,2	194,4
0,03	181,9	182,4	0,02	185,8	187,4	0,02	187,9	185,5
0,06	172	173,1	0,04	178,5	179	0,04	180,9	178,1
0,09	164,6	166,1	0,06	171,8	172,2	0,06	174	171,1
0,12	159,3	160	0,08	166,7	167,7	0,08	168,4	167,3
0,15	154,7	155,3	0,1	161,7	163,1	0,1	163,8	163,1
0,18	151	151,1	0,12	157,9	159	0,12	159,6	159,3
0,21	147,2	147,6	0,14	154,8	155,4	0,15	154,7	154,3
0,24	144,2	144,4	0,16	152	152,5	0,18	150,6	150
0,27	141,4	141,6	0,18	149,3	149,8	0,21	147,3	146,5
0,3	138,8	139	0,2	146,9	147,5	0,24	144,2	143,3
0,33	136,6	136,9	0,22	144,6	145,3	0,27	141,5	140,6
0,36	134,3	134,6	0,24	142,7	143,1	0,3	138,7	137,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Istarsko Muškac $53,76 \pm 2,68 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.12. Rezultati mjerenja u pivu Karlovačko lager (uzorak 10) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178,2	179	0	179	180	0	180	180,7
0,03	171	171,2	0,02	174	175,7	0,02	175,5	174
0,06	165,1	165,1	0,04	169,9	169,6	0,04	169,7	169
0,09	160,1	159	0,06	164,7	165,3	0,06	164,5	164,1
0,12	155,8	154,1	0,08	161,6	161,4	0,08	159,8	159,9
0,15	151,2	150,4	0,1	158,6	158,1	0,1	156,5	156,8
0,18	147,7	146,5	0,12	155,7	154,8	0,12	154	153,4
0,21	144,4	143,3	0,14	152,9	151,8	0,15	149,9	149
0,24	141,8	140,4	0,16	150,2	149,4	0,18	146,2	145,7
0,27	139,4	138	0,18	147,7	146,8	0,21	143,1	142,5

0,3	137,2	135,7	0,2	145,6	144,5	0,24	140,5	139,6
0,33	135	133,8	0,22	143,5	142,6	0,27	138	137,1
0,36	133	132	0,24	141,3	140,7	0,3	135,5	135

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Karlovačko lager $109,52 \pm 5,97$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.13. Rezultati mjerenja u pivu Karlovačko Radler limun (uzorak 11) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	192	189,5	0	188,3	190,9	0	191,4	191,2
0,03	181,3	179,6	0,02	182,5	183,1	0,02	183,7	185,1
0,06	171,4	171	0,04	176,8	176,7	0,04	177,6	179,1
0,09	165,5	164,3	0,06	170,7	171,2	0,06	171,2	174,1
0,12	160,3	159,2	0,08	165,6	166,1	0,08	167,2	167,1
0,15	155,7	154,6	0,1	161,4	161,7	0,1	162,8	162,6
0,18	151,4	150,6	0,12	158,2	158	0,12	158,8	158,9
0,21	148,4	147,2	0,14	154,9	154,8	0,15	154,1	154
0,24	145	144	0,16	152	152	0,18	149,9	149,9
0,27	142,1	141,1	0,18	149,5	149,3	0,21	146,4	146,5
0,3	139,4	138,6	0,2	146,9	147	0,24	143,3	143,5
0,33	137,1	136,2	0,22	144,8	144,8	0,27	141	140,8
0,36	134,9	134,2	0,24	142,7	142,8	0,3	138,6	138

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Karlovačko Radler limun $63,57 \pm 4,62$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.14. Rezultati mjerenja u pivu Barba Pale Ale (uzorak 12) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	189,5	189,5	0	190,1	191,7	0	192,1	193,3
0,03	178,6	179,7	0,02	183,3	185,5	0,02	185,6	185,4
0,06	169,4	170,4	0,04	176,3	178,6	0,04	179,1	179,4
0,09	162,4	163	0,06	169,9	173,4	0,06	173,2	172,7
0,12	157,6	156,8	0,08	164,8	168,5	0,08	167,8	167,9
0,15	153,3	152	0,1	160,7	163,7	0,1	163,2	163,1
0,18	149,2	148,2	0,12	157,6	160,2	0,12	159,1	158,9
0,21	145,9	144,7	0,14	154,9	156,5	0,15	154,3	153,9
0,24	142,6	141,8	0,16	152,5	153,7	0,18	150,2	149,7
0,27	139,8	138,8	0,18	150	151,1	0,21	146,4	146,3
0,3	137,4	136,3	0,2	147,5	148,9	0,24	143,3	143,1
0,33	135,4	134	0,22	145,5	146,4	0,27	140,4	140,5
0,36	133,5	131,9	0,24	143,1	144,3	0,3	137,7	137,8

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Barba Pale Ale $61,28 \pm 9,64 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.15. Rezultati mjerenja u pivu Medvedgrad dva klasa (uzorak 13) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E(mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	189,1	191,4	0	192,3	193,2	0	195,1	195,7
0,03	178,5	179,6	0,02	184	184,3	0,02	186,4	186,5
0,06	168,8	169,8	0,04	176,2	176,2	0,04	177	176,4
0,09	160,4	162	0,06	169,6	170,1	0,06	170,6	168,9
0,12	154,8	156,4	0,08	164,4	164,7	0,08	164,4	163,1
0,15	150,8	151,5	0,1	160,2	160,1	0,1	159,7	158,4
0,18	146,2	147,2	0,12	156,5	155,7	0,12	156,3	154,7
0,21	142,8	143,8	0,14	152,6	152,5	0,15	152	150,3
0,24	139,6	140,7	0,16	149,8	149,1	0,18	148,5	146,5
0,27	136,9	138,1	0,18	147,4	146,3	0,21	145	143,1

0,3	134,4	135,8	0,2	145	144	0,24	141,7	140,1
0,33	132,2	133,6	0,22	143,2	142	0,27	138,7	137,5
0,36	130,2	131,5	0,24	140,8	139,9	0,3	136	134,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Medvedgrad dva klasa $53,13 \pm 3,31$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.16. Rezultati mjerenja u pivu Zlatni medvjed (uzorak 14) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	188,6	190,3	0	190,6	191,2	0	193,1	193,3
0,03	178,7	179,5	0,02	183,6	183,9	0,02	186	185
0,06	168,4	169,5	0,04	175,5	175,7	0,04	177,2	175,8
0,09	161,1	161,1	0,06	168,8	168,4	0,06	170,2	170,6
0,12	155,2	155,7	0,08	163,3	162,8	0,08	165,6	163,7
0,15	150,8	151,1	0,1	158,8	158,3	0,1	160,8	158,8
0,18	146,6	147,1	0,12	155	154,8	0,12	156,7	154,8
0,21	143	143,5	0,14	151,8	151,5	0,15	151,6	151,1
0,24	140	140,5	0,16	149	148,6	0,18	147,3	147
0,27	137,5	137,8	0,18	146,4	145,8	0,21	148,6	143,4
0,3	135,1	135,3	0,2	143,9	143,7	0,24	140,4	140,2
0,33	132,8	133,1	0,22	141,6	141,4	0,27	137,5	137,3
0,36	130,9	130,8	0,24	139,4	139	0,3	135	134,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Zlatni medvjed $52,82 \pm 4,83$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.17. Rezultati mjerenja u pivu Varionica deep dive ipa (uzorak 15) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	170,9	178,1	0	178,4	178,8	0	179,5	179,7
0,03	167,3	170,4	0,02	173,9	173,8	0,02	174,4	174,5
0,06	162	163,1	0,04	169,2	169,2	0,04	168,6	169,4

0,09	157,4	157,5	0,06	164,5	165,1	0,06	163,4	166
0,12	153	152,7	0,08	160,9	161,2	0,08	160,1	161,6
0,15	149,4	148,9	0,1	157,1	157,2	0,1	155,7	158
0,18	146,2	145,6	0,12	153,9	153,9	0,12	152,7	154,9
0,21	143,3	142,5	0,14	151,2	150,9	0,15	148,9	151,2
0,24	140,7	140	0,16	148,6	148,3	0,18	145,5	147,4
0,27	138,3	137,4	0,18	146,5	145,5	0,21	142,6	144,4
0,3	135,8	135,5	0,2	144,8	143,7	0,24	140	141,5
0,33	133,8	133,7	0,22	142,8	141,5	0,27	137,6	138,9
0,36	131,9	132	0,24	140,8	139,3	0,3	135	136,4

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Varionica deep dive ipa $118,99 \pm 15,45 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.18. Rezultati mjerenja u pivu Varionica siesta session (uzorak 16) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	177,5	177,8	0	178,2	178,4	0	178,8	179,4
0,03	170	170,7	0,02	172,8	173,2	0,02	173,6	173,9
0,06	163,2	164	0,04	167,6	167,4	0,04	169,6	168,4
0,09	157,5	158	0,06	163,6	162,5	0,06	165,3	163,3
0,12	152,9	153,5	0,08	160	158,7	0,08	161	159,1
0,15	149	149,5	0,1	156,1	155,6	0,1	157,1	155,5
0,18	145,5	146,1	0,12	153,3	152,4	0,12	154,1	152,4
0,21	142,4	143,1	0,14	150,5	149,7	0,15	150	149
0,24	139,6	140,7	0,16	148,4	147,6	0,18	146,5	145,6
0,27	137,2	138,6	0,18	146	145,5	0,21	143,6	142,9
0,3	135,2	136,4	0,2	144	143,6	0,24	141,2	140,2
0,33	133,1	134,4	0,22	141,9	141,9	0,27	138,6	137,5
0,36	130,9	132,4	0,24	139,9	139,9	0,3	136,1	135,3

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Varionica siesta session $119,50 \pm 4,70 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.19. Rezultati mjerenja u pivu Papak (uzorak 17) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	174,1	176,7	0	180,7	179,4	0	181,7	181,9
0,03	169,5	170,9	0,02	175,5	175,3	0,02	177,1	175,3
0,06	164	164,8	0,04	170,7	170,4	0,04	171,5	169,4
0,09	159,1	159,6	0,06	165,5	165,8	0,06	166,5	166
0,12	154,8	154,8	0,08	161,4	161,6	0,08	161,8	161,8
0,15	150,9	150,8	0,1	157,8	158,7	0,1	158,3	158,1
0,18	147,4	147,6	0,12	154,4	155,6	0,12	155,4	155,2
0,21	144,3	144,6	0,14	151,7	152,9	0,15	151,5	151,1
0,24	141,7	141,7	0,16	149,1	149,9	0,18	148	147,6
0,27	139,3	139,3	0,18	147	147,7	0,21	144,9	144,5
0,3	136,8	137,1	0,2	145	145,3	0,24	142	141,9
0,33	134,8	135,1	0,22	143,2	143,8	0,27	139,4	139,3
0,36	133	133,2	0,24	141,5	142	0,3	137	136,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Papak $116,43 \pm 10,48 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.20. Rezultati mjerenja u pivu Varionica Pale Ale (uzorak 18) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	177,7	178,2	0	178,4	179,5	0	180	180,9
0,03	170,2	170,1	0,02	172,7	173,9	0,02	172,9	174,3
0,06	162	162,9	0,04	168,4	168,8	0,04	167,5	168,5
0,09	156,2	156,8	0,06	164,2	164	0,06	161,7	162,4
0,12	152	152,2	0,08	160,9	160,2	0,08	157,4	158,8
0,15	147,8	148	0,1	157,1	156,7	0,1	154,4	154,9
0,18	144,3	144,6	0,12	153,9	153,8	0,12	150,8	151,8
0,21	141,4	141,2	0,14	150,9	150,6	0,15	146,9	147,3
0,24	138,3	138,5	0,16	148,2	147,8	0,18	143,5	143,9
0,27	135,9	136,2	0,18	145,6	145,6	0,21	140,5	140,9

0,3	133,7	133,9	0,2	143,2	143,5	0,24	137,9	138,1
0,33	131,7	131,9	0,22	141,4	141,7	0,27	135,5	135,8
0,36	129,7	129,9	0,24	139,3	139,8	0,3	133,2	133,5

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Varionica Pale Ale $104,93 \pm 3,61$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.21. Rezultati mjerenja u pivu Ziher Pulfer (uzorak 19) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178,8	181,1	0	181,3	182,5	0	182,7	183,4
0,03	171,8	172	0,02	176,3	177,1	0,02	177	176,7
0,06	164,1	164,6	0,04	170,7	170,6	0,04	170,4	171,2
0,09	157,6	158,4	0,06	165,6	165,6	0,06	165,4	165,1
0,12	153	153,4	0,08	161,4	160,8	0,08	160,8	160,8
0,15	148,9	148,6	0,1	157,5	156,8	0,1	156,8	156,9
0,18	144,9	144,9	0,12	153,7	153,1	0,12	153	153,4
0,21	141,7	141,9	0,14	150,4	150,3	0,15	148,5	148,6
0,24	138,8	138,8	0,16	147,6	147,5	0,18	145,1	144,8
0,27	136,4	136,1	0,18	145,3	145	0,21	141,9	141,6
0,3	133,8	133,7	0,2	143	142,7	0,24	139,2	138,7
0,33	131,8	131,6	0,22	141	140,6	0,27	136,8	136,3
0,36	129,7	129,6	0,24	139	139	0,3	134,3	133,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Ziher Pulfer $84,80 \pm 4,05$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.22. Rezultati mjerenja u pivu Brundelweiss Pulfer (uzorak 20) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	184,5	184,6	0	185,1	185,6	0	187	187,2
0,03	175	174,7	0,02	179,4	178,9	0,02	179	179,2

0,06	165,4	165,5	0,04	173,6	172	0,04	171,9	180
0,09	158,8	158,8	0,06	167,3	166,2	0,06	166,3	165,9
0,12	153,5	153,3	0,08	162,1	161,5	0,08	161,5	161,1
0,15	149,1	148,7	0,1	158	157,4	0,1	157,3	157
0,18	145,2	144,7	0,12	154	153,9	0,12	153,5	153
0,21	141,8	141,5	0,14	150,7	150,8	0,15	150,3	149,8
0,24	138,8	138,7	0,16	147,8	148	0,18	146,6	145,9
0,27	136,2	136,1	0,18	145,2	145,3	0,21	143,2	142,9
0,3	133,7	133,8	0,2	142,8	143	0,24	140,3	140,2
0,33	131,6	130,9	0,22	140,8	141,2	0,27	137,6	137,1
0,36	129,5	129	0,24	138,6	139,1	0,3	135	134,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Brundelweiss Pulfer $71,49 \pm 4,63$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.23. Rezultati mjerenja u pivu Pulfer Landsky (uzorak 21) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178,7	178,9	0	179,5	179,7	0	180,6	180,9
0,03	171,5	170,7	0,02	174,2	174,3	0,02	174,7	175
0,06	164,8	164,1	0,04	168,9	168,9	0,04	169,3	169,2
0,09	159,7	158,5	0,06	164	164,4	0,06	164,4	164,5
0,12	154,8	153,7	0,08	159,4	159,8	0,08	160,1	160,5
0,15	150,5	149,7	0,1	155,9	156,2	0,1	156,6	156,7
0,18	146,8	146,1	0,12	153	153,1	0,12	153,3	154,1
0,21	143,7	143	0,14	150,1	149,7	0,15	149,3	149,9
0,24	140,8	140,2	0,16	147,9	146,8	0,18	145,9	146,2
0,27	138,1	137,7	0,18	145,4	144,5	0,21	142,5	143
0,3	135,9	135,5	0,2	143,4	142,3	0,24	139,9	140,4
0,33	133,8	133,6	0,22	141,5	140,6	0,27	137,2	138,1
0,36	131,9	131,7	0,24	139,6	138,8	0,3	135	135,5

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Pulfer Landsky $104,40 \pm 5,04$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.24. Rezultati mjerenja u pivu Ožujsko cool (uzorak 22) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	182,6	183	0	183,8	185,1	0	185,6	186,4
0,03	175,9	175,1	0,02	178,4	179	0,02	179,2	179,8
0,06	169,3	168,6	0,04	173	173,4	0,04	173,3	174,5
0,09	163,4	162,5	0,06	168,3	168,1	0,06	168,1	169,4
0,12	158,2	157,8	0,08	163	163,6	0,08	163,5	164,3
0,15	154	153,5	0,1	159,7	159,9	0,1	160	160,3
0,18	150,2	149,9	0,12	156,2	156,8	0,12	157,2	156,8
0,21	146,9	146,8	0,14	153,3	153,8	0,15	153	152,2
0,24	144	143,8	0,16	150,8	151,5	0,18	149,2	148,5
0,27	141,4	141,3	0,18	148,3	149,1	0,21	146	145,3
0,3	138,9	139,2	0,2	146,3	146,9	0,24	143,2	142,5
0,33	136,8	137	0,22	144,8	145	0,27	140,7	139,9
0,36	134,9	135	0,24	142,7	142,9	0,3	138,3	137,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Ožujsko cool $94,77 \pm 6,30$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.25. Rezultati mjerenja u pivu Ožujsko grejp (uzorak 23) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	182,3	182,6	0	183,2	183,8	0	183,5	183,4
0,03	174,9	174,1	0,02	179,2	179,1	0,02	177,9	178
0,06	168	168,9	0,04	174,3	172,7	0,04	172,5	172,4
0,09	162,2	162,5	0,06	168,5	168,4	0,06	167,5	167,4
0,12	157,3	157,3	0,08	164,1	164,3	0,08	162,8	163
0,15	153,1	153,2	0,1	160,5	160,3	0,1	158,9	159,1
0,18	149,3	149,4	0,12	157,2	156,8	0,12	155,9	155,1
0,21	146,1	146,7	0,14	154,4	153,9	0,15	151,4	151,1
0,24	143,3	143,6	0,16	151,5	151,5	0,18	148	147,4
0,27	140,7	141,2	0,18	149,4	148,8	0,21	144,9	144,5

0,3	138,5	138,9	0,2	147,4	146,6	0,24	142,2	141,6
0,33	136,3	136,6	0,22	145,2	144,5	0,27	140	139,2
0,36	134,4	134,5	0,24	143,3	142,8	0,3	137,7	137,1

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Ožujsko grejp $97,86 \pm 2,92 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.26. Rezultati mjerenja u pivu Ožujsko bazga (uzorak 24) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	186,3	187,3	0	187,4	188,6	0	189	189,4
0,03	177,9	178,6	0,02	179,2	182,7	0,02	183,2	182,2
0,06	169,9	171,6	0,04	173,9	177,7	0,04	176,2	175,3
0,09	164,1	164,5	0,06	167	171,4	0,06	171,3	169,6
0,12	158,7	159,7	0,08	162,8	166,8	0,08	166,4	165,1
0,15	153,2	155,1	0,1	159,3	162,6	0,1	162,3	160,4
0,18	149,5	151,4	0,12	156,2	159,4	0,12	158,9	157,3
0,21	145,5	147,6	0,14	153,5	156,3	0,15	153,9	152,9
0,24	142,7	144,9	0,16	150,9	153,7	0,18	150,1	148,4
0,27	139,4	142,4	0,18	148,7	151	0,21	146,9	145,5
0,3	137,1	140,1	0,2	146,5	148,8	0,24	144	142,7
0,33	135	138,1	0,22	144,5	146,7	0,27	141,6	140,5
0,36	133,4	135,9	0,24	142,8	144,8	0,3	139	138,3

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Ožujsko bazga $79,50 \pm 8,48 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.27. Rezultati mjerenja u pivu Ožujsko svijetli lager (uzorak 25) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	186,9	183	0	183,4	184	0	186,3	185
0,03	176,5	175,4	0,02	178	177,9	0,02	178,8	178,6
0,06	167,8	168,3	0,04	172,2	172,4	0,04	171,6	173
0,09	161,4	162,2	0,06	167	167,4	0,06	166,7	167,8

0,12	156,5	157,1	0,08	162,6	162,4	0,08	161,9	162,9
0,15	152,1	152,7	0,1	158,5	158,8	0,1	158,2	158,6
0,18	148,6	148,9	0,12	155,1	155,6	0,12	154,4	154,9
0,21	145,4	145,4	0,14	152,3	152,3	0,15	150	150,5
0,24	142,4	142,6	0,16	149,5	149,6	0,18	146,4	146,8
0,27	139,6	140,4	0,18	147,1	147,1	0,21	143,2	143,6
0,3	137,2	137,5	0,2	145	144,8	0,24	140,7	140,7
0,33	135	135,3	0,22	143,2	142,8	0,27	138,1	138,1
0,36	133	133,4	0,24	141,4	140,9	0,3	136	135,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Ožujsko svijetli lager $84,99 \pm 4,30$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.28. Rezultati mjerenja u pivu Tovar Pilsner (uzorak 26) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	179,6	181,4	0	182,2	183,1	0	183,8	184,4
0,03	172	173	0,02	176,7	176,3	0,02	177,1	177,6
0,06	165,3	164,9	0,04	171,2	170,2	0,04	170,7	171,1
0,09	159,1	159,4	0,06	166,3	165,4	0,06	165,5	166,2
0,12	154,3	154	0,08	161,9	160,9	0,08	161,3	161,4
0,15	150	149,9	0,1	158	157,2	0,1	157,4	157,9
0,18	146,5	146,3	0,12	154,3	153,8	0,12	154,2	154,9
0,21	143,2	143,2	0,14	151,3	150,8	0,15	150	150,4
0,24	140,5	140,6	0,16	148,7	148,3	0,18	146,2	146,5
0,27	137,8	138	0,18	146,4	145,9	0,21	143,1	143,1
0,3	135,5	135,7	0,2	144,2	143,8	0,24	140,1	140,6
0,33	133,4	133,6	0,22	142	141,8	0,27	137,5	138,1
0,36	131,5	131,5	0,24	140	139,7	0,3	135,1	135,6

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Tovar Pilsner $92,44 \pm 4,90$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.29. Rezultati mjerenja u pivu Hoppy Wheat (uzorak 27) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	181,3	181,7	0	181,2	181,7	0	184,2	184,6
0,03	172,5	171,8	0,02	175	175,2	0,02	176,2	176,5
0,06	165,2	163,7	0,04	169,4	169,3	0,04	169,8	169,7
0,09	158,7	157,9	0,06	164,1	164,4	0,06	164,2	164,2
0,12	153,8	153	0,08	160,3	160,3	0,08	160,6	159,9
0,15	149,6	148,6	0,1	156,6	157	0,1	156,5	155,6
0,18	146,3	144,8	0,12	153,2	153,7	0,12	152,7	152
0,21	143,3	141,7	0,14	150	150,8	0,15	148,9	147,8
0,24	140,3	139	0,16	146,8	148,1	0,18	145,2	144,4
0,27	137,8	136,6	0,18	144,5	145,7	0,21	142,1	141,5
0,3	135,5	134,4	0,2	142,2	143,3	0,24	139,3	138,8
0,33	133,4	132,5	0,22	140,3	141,5	0,27	136,9	136,4
0,36	131,2	130,6	0,24	138,3	139,8	0,3	134,7	134,2

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Hoppy Wheat $93,69 \pm 4,73 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.30. Rezultati mjerenja u pivu Therapy (uzorak 28) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	175,6	176,3	0	178,4	179,2	0	179,9	180,2
0,03	170	170,2	0,02	172,9	173,8	0,02	174	174,3
0,06	164,6	164,8	0,04	168,2	168,9	0,04	168,8	168,9
0,09	159,4	159,3	0,06	164	163,4	0,06	164,1	163,9
0,12	154,8	154,4	0,08	159,3	159,5	0,08	159,9	159,2
0,15	150,7	150,5	0,1	155,8	156	0,1	156,5	155,6
0,18	147,4	146,8	0,12	152,8	153,1	0,12	153,3	152,5
0,21	144,5	143,8	0,14	150,3	150,1	0,15	149,6	148,7
0,24	141,6	141,2	0,16	147,8	147,8	0,18	146,1	145,1
0,27	138,9	138,8	0,18	145,5	145,6	0,21	142,8	142

0,3	136,6	136,6	0,2	143,4	143,5	0,24	140,2	139,5
0,33	134,4	134,5	0,22	141,7	141,6	0,27	137,7	137,1
0,36	132,3	132,5	0,24	139,6	139,7	0,3	135,5	135

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Therapy $114,51 \pm 5,59 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.31. Rezultati mjerenja u pivu Pale Ale (uzorak 29) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	179,4	179,9	0	180,1	180,2	0	180,4	180,5
0,03	170,9	172,7	0,02	174,6	174,3	0,02	174,2	175,2
0,06	164	165,2	0,04	169,8	169,5	0,04	169,1	169,3
0,09	158,2	159,1	0,06	165,3	164,6	0,06	163,5	164,1
0,12	153,2	154,6	0,08	160,6	160,5	0,08	159,3	160,2
0,15	149,3	150,5	0,1	156,1	156,7	0,1	154,7	156,3
0,18	145,8	147,1	0,12	152,8	153,4	0,12	150,3	153
0,21	142,8	144,6	0,14	150,1	150,4	0,15	146,8	149,2
0,24	140,4	141,7	0,16	147,1	147,3	0,18	143	145,7
0,27	138,2	139,2	0,18	144,9	144,9	0,21	140,4	142,7
0,3	135,9	137	0,2	142,9	142,5	0,24	138	140,3
0,33	133,8	134,8	0,22	141,1	140,3	0,27	135,8	137,8
0,36	132,1	132,8	0,24	139,5	138,7	0,3	133,7	135,5

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Pale Ale $104,22 \pm 9,93 \mu\text{g/L}$.

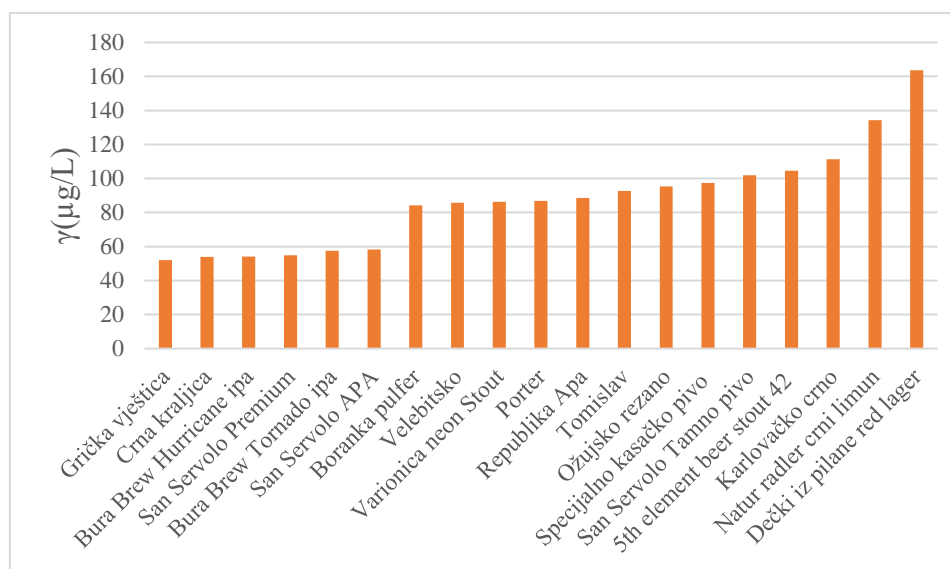
Tablica 3.32. Rezultati mjerenja u pivu Pils (uzorak 30) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	179,6	179,8	0	181,2	181,8	0	183,2	183,1
0,03	172,4	172,5	0,02	175,3	176,6	0,02	175,8	177,3
0,06	164,4	164,9	0,04	169,7	169,9	0,04	168,7	171,2
0,09	159,1	158,9	0,06	165,4	164,8	0,06	163,2	166,1

0,12	154	154,4	0,08	160,6	159,7	0,08	158,4	161,5
0,15	148,9	150	0,1	156,1	155,8	0,1	155,2	157,7
0,18	144,6	146,1	0,12	152,9	152,4	0,12	152	154,2
0,21	141,6	142,4	0,14	149,8	149,7	0,15	148,1	150,3
0,24	138,8	139,7	0,16	146,9	146,8	0,18	144,9	146,4
0,27	136,6	136,9	0,18	144,5	144,5	0,21	141,9	143,2
0,3	134,4	134,5	0,2	142,2	142,5	0,24	139,3	140,4
0,33	132,3	132,4	0,22	140,3	140,2	0,27	136,9	137,2
0,36	130,5	130,6	0,24	138,5	138,4	0,3	134,5	134,6

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Pils $89,62 \pm 6,40 \mu\text{g/L}$.

3.3. Rezultati mjerenja u tamnim pivima dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)



Slika 3.7. Masena koncentracija fluorida u tamnim pivima

Tablica 3.33. Rezultati mjerenja u pivu San Servolo tamno (uzorak 1) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	174,7	180,7	0	182,5	182,8	0	183,3	184
0,03	171,2	173,5	0,02	178,1	177,6	0,02	178,8	177,8
0,06	165,9	165,8	0,04	171,4	171,7	0,04	173,7	172,3

0,09	161,4	160,7	0,06	166,4	166,3	0,06	168,1	166,9
0,12	156,9	155,5	0,08	162,2	161,7	0,08	163,2	162,3
0,15	152,8	152,2	0,1	158,5	158,6	0,1	159,3	158,2
0,18	149,7	148,5	0,12	154,7	155,3	0,12	155,5	154,8
0,21	146,8	145,5	0,14	151,5	152,6	0,15	151,1	150,3
0,24	143,9	142,9	0,16	148,7	150,1	0,18	147,3	146,7
0,27	142	140,1	0,18	146,3	147,3	0,21	144,2	143,4
0,3	140,1	137,6	0,2	144,3	145,1	0,24	141,3	140,4
0,33	138,3	135,4	0,22	142,5	143,2	0,27	138,6	137,8
0,36	136	133,2	0,24	140,8	141,6	0,3	136,1	135

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu San Servolo tamno $101,83 \pm 26,01$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.34. Rezultati mjerenja u pivu San Servolo Premium (uzorak 2) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	189,4	189,6	0	190,8	193,3	0	194,2	195,3
0,03	178,1	178,5	0,02	183,9	184,1	0,02	185,1	184,5
0,06	168,7	169	0,04	175,5	176,1	0,04	176,3	178,4
0,09	161,9	161,6	0,06	169,2	169,8	0,06	169,2	172,6
0,12	156,3	156,2	0,08	164	163,7	0,08	164,7	168,3
0,15	151,4	151,5	0,1	159,7	159,6	0,1	160,3	163
0,18	147	147,2	0,12	156	156,1	0,12	156	158,5
0,21	143,5	143,8	0,14	152,6	152,8	0,15	151,9	153,4
0,24	140,7	140,8	0,16	149,8	149,8	0,18	147,8	149,1
0,27	138,2	138	0,18	147,2	147,4	0,21	144,3	145,4
0,3	135,8	135,6	0,2	145	145,1	0,24	141	141,9
0,33	133,4	133,3	0,22	142,9	142,8	0,27	138,4	139,1
0,36	131,2	131,3	0,24	140,6	140,5	0,3	135,8	136,3

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu San Servolo Premium $54,82 \pm 6,51$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.35. Rezultati mjerenja u pivu San Servolo APA (uzorak 3) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	193,1	194	0	195,2	196	0	193,1	194,2
0,03	179,7	180,4	0,02	186,2	186,3	0,02	183,8	186,4
0,06	169,5	170,8	0,04	178,1	178,2	0,04	176,3	178,5
0,09	162,6	164,2	0,06	171,4	171,6	0,06	171,1	171,7
0,12	156,8	157,9	0,08	166,1	166,6	0,08	165,1	166,4
0,15	152,5	152,8	0,1	161,3	162,3	0,1	160,9	161,2
0,18	148,6	149	0,12	157,3	158,5	0,12	157	157,1
0,21	145,1	145,4	0,14	153,8	154,8	0,15	152,1	152,5
0,24	142,2	142,3	0,16	150,7	152,1	0,18	149	148,7
0,27	139,6	139,6	0,18	148,2	149,4	0,21	145,6	145,6
0,3	137,3	137,3	0,2	145,9	147,2	0,24	142,8	142,8
0,33	135,4	135,3	0,22	143,8	145	0,27	140	140,1
0,36	133,4	133,2	0,24	141,8	142,6	0,3	137,5	137,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu San Servolo APA $58,25 \pm 6,20$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.36. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Tornado ipa (uzorak 4) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	186,4	188,1	0	189,3	190,1	0	192	192,5
0,03	177	177,8	0,02	183,9	183,4	0,02	185	184,6
0,06	167,9	170,4	0,04	176,4	175,7	0,04	176,9	176
0,09	161,7	162,9	0,06	170,1	170	0,06	170	170,4
0,12	156,2	156,4	0,08	164,1	164,6	0,08	164,8	164,7
0,15	151,5	151,6	0,1	160	160,7	0,1	160	160
0,18	147,6	147,7	0,12	156,5	156,5	0,12	155,8	155,3
0,21	144	144,1	0,14	152,9	153,2	0,15	151	150,5
0,24	140,9	141,2	0,16	150,3	149,7	0,18	146,9	146,9

0,27	138,2	138,3	0,18	147,4	147,3	0,21	143,7	143,7
0,3	135,7	136	0,2	145,1	145	0,24	140,8	141,1
0,33	133,5	133,7	0,22	142,9	142,6	0,27	138,1	138,5
0,36	131,3	131,4	0,24	140,5	140,2	0,3	135,7	135,6

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Bura Brew Tornado ipa $57,54 \pm 4,15 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.37. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Hurricane ipa (uzorak 5) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	187,1	188,9	0	190,4	0	0	191,2	191,5
0,03	178,5	178,4	0,02	183,4	0,02	0,02	184,5	183,6
0,06	170,1	169,8	0,04	177,6	0,04	0,04	178,2	177,5
0,09	162,9	162,7	0,06	171	0,06	0,06	171,6	170,5
0,12	157	157,4	0,08	165,3	0,08	0,08	166,5	165,3
0,15	152,1	152,3	0,1	161,2	0,1	0,1	161,9	160,1
0,18	148,1	148,1	0,12	157	0,12	0,12	157,1	156,3
0,21	144,5	144,7	0,14	154	0,14	0,15	152,7	151,4
0,24	141,6	141,8	0,16	151	0,16	0,18	148,3	147,1
0,27	138,9	138,8	0,18	148,1	0,18	0,21	144,8	143,5
0,3	136,4	136,4	0,2	145,5	0,2	0,24	141,7	140,4
0,33	134,1	134	0,22	143,5	0,22	0,27	139	138
0,36	132	132,1	0,24	141	0,24	0,3	136	135,1

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Bura Brew Hurricane ipa $54,11 \pm 5,15 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.38. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer stout 42 (uzorak 6) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	179,1	179,4	0	179,5	179,8	0	179,9	180,3
0,03	170,7	171,2	0,02	173,2	173	0,02	173,4	174,4
0,06	162,5	163,5	0,04	167,7	166,7	0,04	166,8	169
0,09	156	156,8	0,06	162,4	161,9	0,06	162	164,8
0,12	151,3	152,2	0,08	158,1	157,4	0,08	158,2	160,5
0,15	147,4	148,1	0,1	154,5	153,7	0,1	155	156,8
0,18	144,2	144,6	0,12	151,7	150,7	0,12	151,2	153,7
0,21	141,1	141,3	0,14	148,9	147,9	0,15	147,7	149,8
0,24	138,4	138,9	0,16	146,2	145,4	0,18	144,3	146,2
0,27	136,3	136,4	0,18	143,6	143,1	0,21	141,1	142,9
0,3	134	134,1	0,2	141,6	141	0,24	138,9	139,1
0,33	132	132,1	0,22	139,5	139	0,27	136,5	136,9
0,36	130,1	130,2	0,24	138	137,3	0,3	134,5	134,8

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu 5th element beer stout 42 $104,53 \pm 6,38 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.39. Rezultati mjerenja u pivu Dečki iz pilane red lager (uzorak 7) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	168,2	168,8	0	169,3	169,7	0	169,8	170,2
0,03	162,4	162,6	0,02	164,9	165,2	0,02	164,9	165,3
0,06	157,5	156,9	0,04	160,7	160,9	0,04	160,5	161,9
0,09	152,8	152,7	0,06	157	156,9	0,06	156,6	157,5
0,12	149	148,9	0,08	153,8	153,9	0,08	153,3	154,7
0,15	145,5	145,4	0,1	150,8	150,7	0,1	150,3	151,5
0,18	142,5	142,1	0,12	148,2	147,9	0,12	147,3	148,5
0,21	139,5	139,5	0,14	145,7	145,6	0,15	143,9	144,9
0,24	137,1	137,1	0,16	143,6	143,5	0,18	141	141,7

0,27	134,9	135	0,18	141,8	141,6	0,21	138,3	138,8
0,3	132,8	133,1	0,2	139,9	139,9	0,24	136	136,3
0,33	130,9	131,2	0,22	138,1	138,2	0,27	133,8	133,9
0,36	129,2	129,3	0,24	136,4	136,4	0,3	131,8	131,7

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Dečki iz pilane red lager $163,68 \pm 8,49 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.40. Rezultati mjerenja u pivu Karlovačko crno (uzorak 8) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178	177,9	0	177,6	178,8	0	177,9	178,7
0,03	169,4	169,8	0,02	172,6	172,9	0,02	172,5	174,9
0,06	162,2	162,9	0,04	166,9	168	0,04	166,8	170
0,09	156,7	156,9	0,06	163,2	162,8	0,06	162,1	166
0,12	152	152,5	0,08	159,3	159,1	0,08	158,1	161,4
0,15	148,6	148,4	0,1	155,7	155,6	0,1	154,7	157,9
0,18	145	144,4	0,12	152,6	152,7	0,12	151,4	154,8
0,21	141,9	141,5	0,14	149,7	150,3	0,15	149	150,8
0,24	139,1	139,2	0,16	147,1	147,8	0,18	145,5	146,9
0,27	136,8	136,8	0,18	144,9	145,5	0,21	142,4	143,6
0,3	134,4	134,2	0,2	142,8	143,4	0,24	139,4	140,7
0,33	132,2	132,1	0,22	140,6	141,2	0,27	136,7	138
0,36	130,4	130	0,24	138,5	139,2	0,3	134,4	135,4

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Karlovačko crno $111,26 \pm 6,27 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.41. Rezultati mjerenja u pivu Natur radler crni limun (uzorak 9) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178	177,9	0	177,5	177,4	0	177,1	177,4
0,03	170,2	170,2	0,02	172,5	172,1	0,02	172,2	172,8
0,06	163,9	164,1	0,04	168,3	167,7	0,04	167,9	167,4
0,09	158,7	159	0,06	164,1	163,9	0,06	163,3	163
0,12	154,2	154,7	0,08	160,3	160,1	0,08	160	159,8
0,15	150,8	150,5	0,1	156,7	156,8	0,1	156,5	156,2
0,18	147,4	147,4	0,12	153,4	154,6	0,12	153,6	153,5
0,21	144,5	144,5	0,14	151,1	151,8	0,15	149,9	150,1
0,24	141,8	142	0,16	148,6	149,3	0,18	146,6	146,7
0,27	139,6	139,6	0,18	146,3	147,1	0,21	143,8	143,6
0,3	137,5	137,4	0,2	144,6	144,9	0,24	141,2	141
0,33	135,4	135,5	0,22	142,7	143,4	0,27	138,8	138,9
0,36	133,5	133,6	0,24	141,1	141,6	0,3	136,7	136,4

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Natur radler crni limun $134,33 \pm 2,85 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.42. Rezultati mjerenja u pivu Republika Apa (uzorak 10) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	176,4	179,1	0	181,1	182,8	0	184,7	185,4
0,03	170,5	172,5	0,02	176,7	177,6	0,02	178,2	179,5
0,06	165,1	166,1	0,04	172	172,3	0,04	171,6	174
0,09	159,5	160,4	0,06	166,8	167	0,06	167,1	167,5
0,12	154,4	155,1	0,08	162,3	163,5	0,08	162,1	163,3
0,15	150,3	150,8	0,1	157,9	160	0,1	158	158,8
0,18	146,6	147,1	0,12	154,6	155,9	0,12	154,7	155,9
0,21	143,4	143,9	0,14	151,4	152,7	0,15	150,2	151,1
0,24	140,5	141	0,16	148,5	150,4	0,18	146,6	147,4

0,27	137,8	138,3	0,18	146,3	147,9	0,21	143,1	143,9
0,3	135,5	135,8	0,2	143,9	145,7	0,24	140,3	141
0,33	133,3	133,6	0,22	141,8	143,5	0,27	137,6	138,4
0,36	131,2	131,5	0,24	139,9	141,3	0,3	135,2	135,8

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Republika Apa $88,62 \pm 9,44 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.43. Rezultati mjerenja u pivu Specijalno kasačko pivo (uzorak 11) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	175,9	178,2	0	179,5	181,7	0	182,7	184,4
0,03	170	171,7	0,02	175,3	175,5	0,02	177,4	177,5
0,06	163,7	165,2	0,04	170	170	0,04	170,5	171,3
0,09	158,1	159,3	0,06	165,5	164,7	0,06	166,7	165,7
0,12	153,7	154,4	0,08	160,7	160,5	0,08	161,8	161,2
0,15	149,6	150,5	0,1	157,5	156,3	0,1	158	156,9
0,18	146,2	146,9	0,12	153,8	153,5	0,12	154,3	153,7
0,21	143,1	143,7	0,14	150,9	150,6	0,15	149,9	149,6
0,24	140,1	140,5	0,16	148,3	147,8	0,18	146	145,8
0,27	137,7	137,9	0,18	146	145,4	0,21	142,8	142,6
0,3	135,4	135,8	0,2	144	143,3	0,24	140	139,9
0,33	133,3	133,7	0,22	142,1	141,4	0,27	137,5	137,3
0,36	131,3	131,7	0,24	139,9	139,2	0,3	135	134,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Specijalno kasačko $97,39 \pm 11,10 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.44. Rezultati mjerenja u pivu Velebitsko (uzorak 12) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	180,8	180,7	0	182,1	184,4	0	181,7	184,9
0,03	172,2	172,2	0,02	176,3	178	0,02	176	178,3
0,06	164,3	164,3	0,04	170,1	171,3	0,04	170,4	171,4
0,09	158,5	158,3	0,06	164,4	166	0,06	165,2	166,1
0,12	153,4	153,5	0,08	160	161,5	0,08	160,7	162,1
0,15	149,2	148,9	0,1	156,6	157,1	0,1	156,8	158,2
0,18	142,3	145	0,12	153,2	153,6	0,12	153,2	154,3
0,21	139,5	141,8	0,14	150,5	150,7	0,15	149	150
0,24	137	138,9	0,16	147,7	148,2	0,18	145,5	146,3
0,27	134,6	136,5	0,18	145,4	145,9	0,21	142,4	143
0,3	132,4	134,1	0,2	143,2	144	0,24	139,6	139,9
0,33	130,4	132	0,22	141,3	141,9	0,27	137,1	137,4
0,36	128,6	130	0,24	139,4	139,9	0,3	134,6	135,1

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Velebitsko $85,78 \pm 6,44 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.45. Rezultati mjerenja u pivu Crna kraljica (uzorak 13) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	189,2	190,4	0	191,3	191,8	0	192,6	192,5
0,03	177,6	179,3	0,02	183,9	184,4	0,02	183,3	183,5
0,06	168,5	168,4	0,04	176,4	177,3	0,04	175,8	175,4
0,09	160,8	161,6	0,06	170	169,9	0,06	168,7	168,8
0,12	155,6	156	0,08	165	164	0,08	162,3	163,8
0,15	150,5	150,6	0,1	160,7	159,8	0,1	157,9	158,5
0,18	146	146,8	0,12	156,4	155,8	0,12	153,9	154,8
0,21	142,7	143	0,14	153,1	152,6	0,15	149,7	150,3
0,24	139,6	139,9	0,16	149,9	149,7	0,18	146,1	146,2
0,27	136,8	137,1	0,18	147,3	147,1	0,21	144,8	142,6

0,3	134,3	134,7	0,2	144,8	144,5	0,24	139,9	139,3
0,33	132,3	132,5	0,22	143	142,1	0,27	137,5	137
0,36	130,1	130,4	0,24	140,8	139,8	0,3	134,9	134,6

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Crna kraljica $54,00 \pm 3,45 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.46. Rezultati mjerenja u pivu Grička vještica (uzorak 14) dodatkom standarda

($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	190,6	190,8	0	192,2	192,4	0	193,2	193,8
0,03	178,7	178,8	0,02	183,2	183	0,02	183,9	184,5
0,06	169	169,6	0,04	175,1	174,3	0,04	175,1	174,9
0,09	162,6	162,3	0,06	168,4	168,4	0,06	168,1	168
0,12	156	156,3	0,08	162,8	163,5	0,08	162,5	162,6
0,15	151,1	151,5	0,1	158,3	158,9	0,1	158,1	157,6
0,18	147,1	147,2	0,12	154,1	154	0,12	154,1	153,7
0,21	143,7	143,7	0,14	150,9	150,6	0,15	149,5	149
0,24	140,7	140,6	0,16	147,9	147,7	0,18	145,6	144,8
0,27	138,1	137,7	0,18	145,8	145,1	0,21	142,4	141,6
0,3	135,6	135,2	0,2	143,9	142,6	0,24	139,4	138,7
0,33	133,3	133	0,22	141,7	140,5	0,27	136,7	136
0,36	131,4	130,6	0,24	139,4	138,2	0,3	134	133,4

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Grička vještica $52,11 \pm 3,93 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.47. Rezultati mjerenja u pivu Varionica neon Stout (uzorak 15) dodatkom standarda

($c_s = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	181,4	182,1	0	183	184,1	0	184,3	184,6
0,03	172,1	174,2	0,02	176,1	176,8	0,02	175,9	176,8
0,06	165,3	165,9	0,04	169,8	170,3	0,04	169,5	171,5

0,09	159	159,6	0,06	164,8	164,2	0,06	163,7	165,5
0,12	153,8	154,2	0,08	160,2	159,7	0,08	159,6	160,8
0,15	149,8	149,9	0,1	156,4	156	0,1	155,8	157
0,18	146,3	146,2	0,12	152,8	152,5	0,12	152,3	153,6
0,21	143,1	142,8	0,14	150,2	149,2	0,15	148,4	149,6
0,24	140,1	140	0,16	147,6	146,3	0,18	144,7	145,8
0,27	137,7	137,2	0,18	145,1	143,7	0,21	141,7	142,6
0,3	135,2	134,9	0,2	142,8	141,7	0,24	139	139,6
0,33	133,1	132,7	0,22	140,8	139,9	0,27	136,3	136,9
0,36	131,2	130,8	0,24	138,9	138,1	0,3	134,1	134,5

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Varionica neon Stout $86,22 \pm 5,64$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.48. Rezultati mjerenja u pivu Boranka pulfer (uzorak 16) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	181,9	182,6	0	183,3	183,5	0	184,6	186,4
0,03	173,5	174,3	0,02	178,2	177,1	0,02	178,7	178,9
0,06	165,4	166,8	0,04	171,7	169,6	0,04	171,7	172,3
0,09	159,6	160,5	0,06	166,5	164,1	0,06	166	166,3
0,12	154,1	155	0,08	161,9	159,6	0,08	162	161,3
0,15	149,9	150,4	0,1	157,4	155,9	0,1	157,7	156,8
0,18	146,1	146,2	0,12	154,3	152,2	0,12	154,1	153,5
0,21	143,3	143,2	0,14	150,9	149,2	0,15	150,9	149,4
0,24	140,5	140,3	0,16	148,3	146,6	0,18	146,9	145,8
0,27	138,3	137,9	0,18	146,1	143,9	0,21	143,5	142,5
0,3	136	135,6	0,2	143,9	141,5	0,24	140,6	139,5
0,33	133,9	133,4	0,22	142	139,7	0,27	137,8	136,9
0,36	131,7	131,2	0,24	140,2	137,8	0,3	135,4	134,5

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Boranka pulfer $84,15 \pm 7,24$ $\mu\text{g/L}$.

Tablica 3.49. Rezultati mjerenja u pivu Ožujsko rezano (uzorak 17) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	178	181	0	180,3	181,5	0	180,5	182,4
0,03	173,1	175,7	0,02	171,7	170,3	0,02	174,6	176
0,06	167,7	169,5	0,04	163,9	163,9	0,04	169,5	169,8
0,09	163,3	163,5	0,06	157,5	157,4	0,06	164,3	164,2
0,12	159,4	160,7	0,08	152,3	152,5	0,08	159,7	159,3
0,15	155,5	157	0,1	147,7	148	0,1	155,9	155,3
0,18	152,1	153,2	0,12	144,2	144,2	0,12	152,6	151,7
0,21	147,7	148,7	0,14	141,3	141	0,15	149,8	149,1
0,24	144,3	145,8	0,16	138,2	138,1	0,18	147	146,3
0,27	141,1	142,5	0,18	136	135,5	0,21	144,7	143,7
0,3	138,2	139,6	0,2	133,5	133,3	0,24	142,9	141,3
0,33	135,5	136,9	0,22	131,4	131,7	0,27	140,6	139,3
0,36	133,3	134,4	0,24	129,3	129,7	0,3	138,9	137,5

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(F^-)$ u pivu Ožujsko rezano $95,24 \pm 32,43 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.50. Rezultati mjerenja u pivu Tomislav (uzorak 18) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	177,6	182,7	0	184,4	185,6	0	184,5	184,7
0,03	174,6	178,7	0,02	176,4	177,1	0,02	179	178,8
0,06	171	174,4	0,04	168,1	168,3	0,04	173,6	172,1
0,09	166,7	169,4	0,06	161,9	161,2	0,06	168,1	166,8
0,12	163,3	164,6	0,08	156,5	156,2	0,08	163,5	162,1
0,15	159,6	160,6	0,1	151,9	151,3	0,1	159,5	157,8
0,18	156,5	156,5	0,12	148,5	147,4	0,12	156,1	154,2
0,21	153,6	153,8	0,14	145,2	143,9	0,15	151,6	149,8
0,24	151	150,7	0,16	142,3	141,1	0,18	147,5	145,6
0,27	148,8	148,1	0,18	139,8	138,3	0,21	143,5	142,7

0,3	146,6	145,9	0,2	137,4	135,8	0,24	140,5	140
0,33	144,5	143,9	0,22	135,3	133,6	0,27	137,6	137,6
0,36	142,5	141,7	0,24	133,2	131,5	0,3	135,1	134,9

Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Tomislav $92,78 \pm 6,39 \mu\text{g/L}$.

Tablica 3.51. Rezultati mjerenja u pivu Porter (uzorak 19) dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)	V_s (ml)	E (mV)	E (mV)
0	180,5	180,7	0	180,8	181,7	0	182,1	182,2
0,03	172,2	171,7	0,02	174,7	174,8	0,02	174,4	174,3
0,06	163,8	164,1	0,04	168,7	169	0,04	168,7	167,6
0,09	157,6	158,5	0,06	163	163,1	0,06	163,2	162,7
0,12	152,4	153,1	0,08	158,6	158,7	0,08	159	158
0,15	148	148,5	0,1	155,1	154,9	0,1	154,9	154
0,18	144,3	144,7	0,12	151,9	151,8	0,12	151,4	150,7
0,21	140,8	141,6	0,14	148,8	148,7	0,15	147	146,6
0,24	138	138,8	0,16	146,3	146	0,18	143,5	142,7
0,27	135,5	136,1	0,18	143,8	143,7	0,21	140,3	139,6
0,3	133,3	133,8	0,2	141,5	141,4	0,24	137,1	136,7
0,33	131,5	131,7	0,22	139,6	139,3	0,27	134,7	134
0,36	129,7	129,5	0,24	137,7	137,3	0,3	132,2	131,7

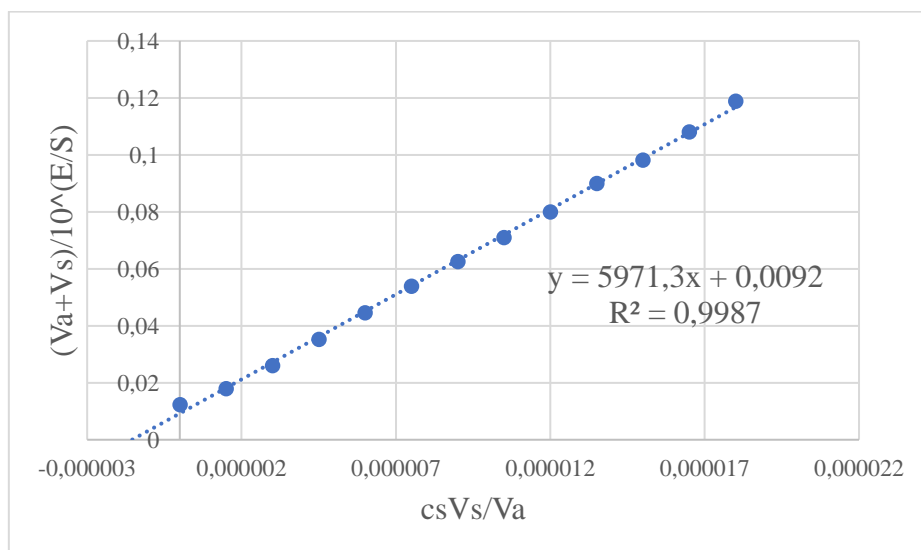
Srednja vrijednost svih izmjerenih vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu Porter $86,77 \pm 3,23 \mu\text{g/L}$.

3.4. Najmanja i najveća vrijednost $\gamma(\text{F}^-)$ u svijetlijim i crnim pivama

Najmanja izmjerena vrijednost $\gamma(\text{F}^-)$ u svijetlim pivama:

Tablica 3.52. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Optimist dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	189,4	0	0,012327
0,03	179,8	0,0000015	0,017957
0,06	170,3	0,000003	0,026055
0,09	162,6	0,0000045	0,035241
0,12	156,6	0,000006	0,044606
0,15	151,8	0,0000075	0,053876
0,18	148	0,000009	0,062582
0,21	144,8	0,0000105	0,071012
0,24	141,8	0,000012	0,07995
0,27	138,8	0,0000135	0,090014
0,3	136,6	0,000015	0,098229
0,33	134,2	0,0000165	0,108034
0,36	131,8	0,000018	0,118817

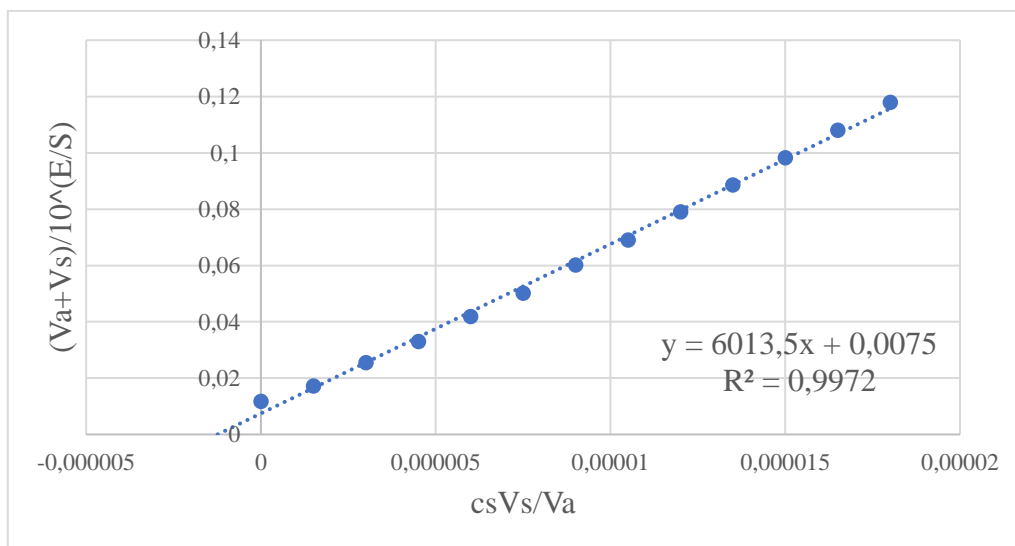


Graf 3.2. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka u pivu Optimist

Nul točka = $-1,5407 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.53. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Optimist dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	190,6	0	0,011763
0,03	180,9	0,0000015	0,017202
0,06	170,8	0,000003	0,025551
0,09	164,3	0,0000045	0,032979
0,12	158,2	0,000006	0,041906
0,15	153,6	0,0000075	0,050221
0,18	149	0,000009	0,060186
0,21	145,5	0,0000105	0,069098
0,24	142,1	0,000012	0,07902
0,27	139,2	0,0000135	0,08862
0,3	136,6	0,000015	0,098229
0,33	134,2	0,0000165	0,108034
0,36	132	0,000018	0,117893

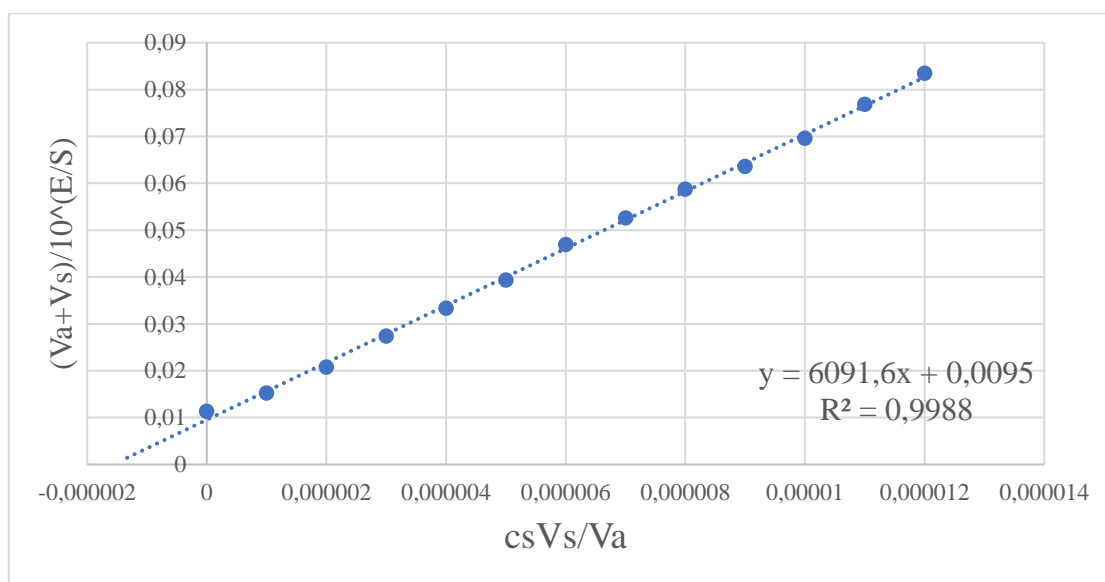


Graf 3.3. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka u pivu Optimist

Nul točka = $- 1,2472 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.54. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Optimist dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	191,6	0	0,011313
0,02	184	0,000001	0,015234
0,04	176,1	0,000002	0,020756
0,06	169	0,000003	0,027411
0,08	164	0,000004	0,033351
0,1	159,8	0,000005	0,03933
0,12	155,3	0,000006	0,046927
0,14	152,4	0,000007	0,052603
0,16	149,6	0,000008	0,058735
0,18	147,6	0,000009	0,063566
0,2	145,3	0,00001	0,069605
0,22	142,8	0,000011	0,076814
0,24	140,7	0,000012	0,083457

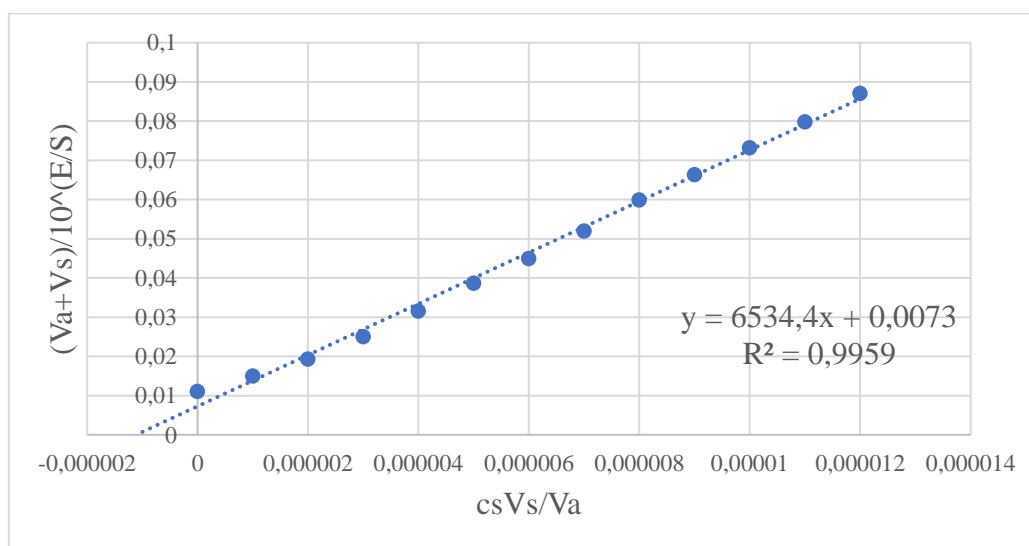


Graf 3.4. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka u pivu Optimist

Nul točka = $-1,5595 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.55. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Optimist dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	192	0	0,011138
0,02	184,3	0,000001	0,015057
0,04	177,9	0,000002	0,019348
0,06	171,3	0,000003	0,025058
0,08	165,4	0,000004	0,031577
0,1	160,2	0,000005	0,038721
0,12	156,4	0,000006	0,044955
0,14	152,7	0,000007	0,05199
0,16	149,1	0,000008	0,059892
0,18	146,5	0,000009	0,066354
0,2	144	0,00001	0,073227
0,22	141,8	0,000011	0,079871
0,24	139,6	0,000012	0,087118

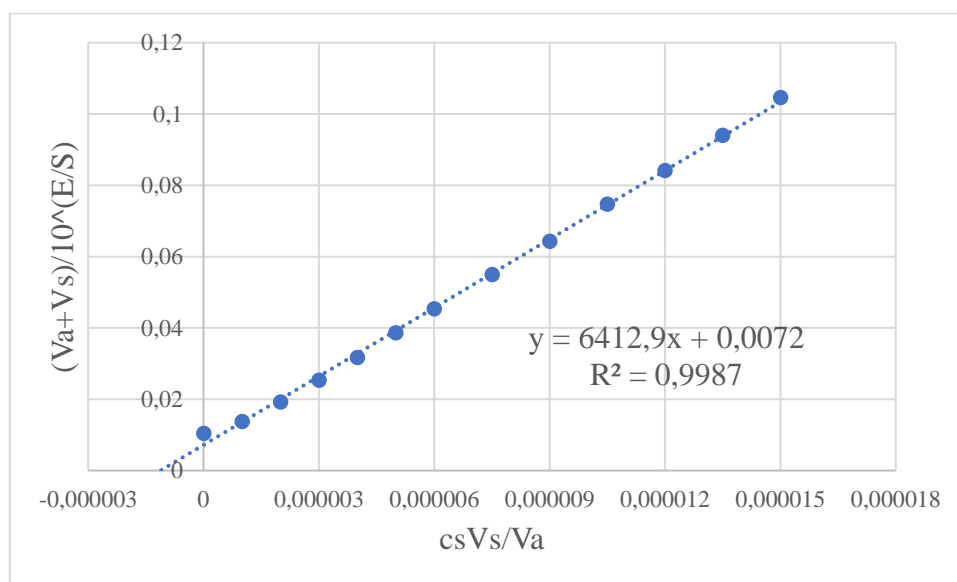


Graf 3.5. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka u pivu Optimist

Nul točka = $-1,1172 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.56. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Optimist dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^{(E/S)}$
0	193,8	0	0,011313
0,02	186,6	0,000001	0,015234
0,04	178,1	0,000002	0,020756
0,06	171	0,000003	0,027411
0,08	165,3	0,000004	0,033351
0,1	160,3	0,000005	0,03933
0,12	156,2	0,000006	0,046927
0,15	151,3	0,000007	0,052603
0,18	147,3	0,000008	0,058735
0,21	143,5	0,000009	0,063566
0,24	140,5	0,00001	0,069605
0,27	137,7	0,000011	0,076814
0,3	135	0,000012	0,083457

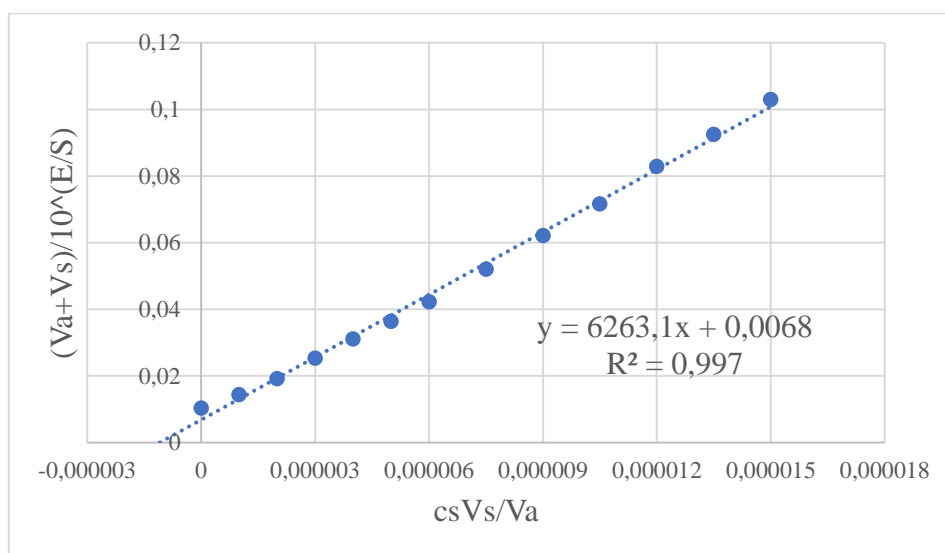


Graf 3.6. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka u pivu Optimist

Nul točka = $-1,1227 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.57. Rezultati mjerenja u pivu Bura Brew Optimist dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^{(E/S)}$
0	194	0	0,010301
0,02	185,5	0,000001	0,014368
0,04	178,1	0,000002	0,019198
0,06	171	0,000003	0,025353
0,08	165,8	0,000004	0,031088
0,1	161,8	0,000005	0,036377
0,12	158	0,000006	0,042234
0,15	152,7	0,0000075	0,052016
0,18	148,2	0,000009	0,062095
0,21	144,6	0,0000105	0,071568
0,24	140,9	0,000012	0,082808
0,27	138,1	0,0000135	0,092507
0,3	135,4	0,000015	0,102939



Graf 3.7. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka u pivu Optimist

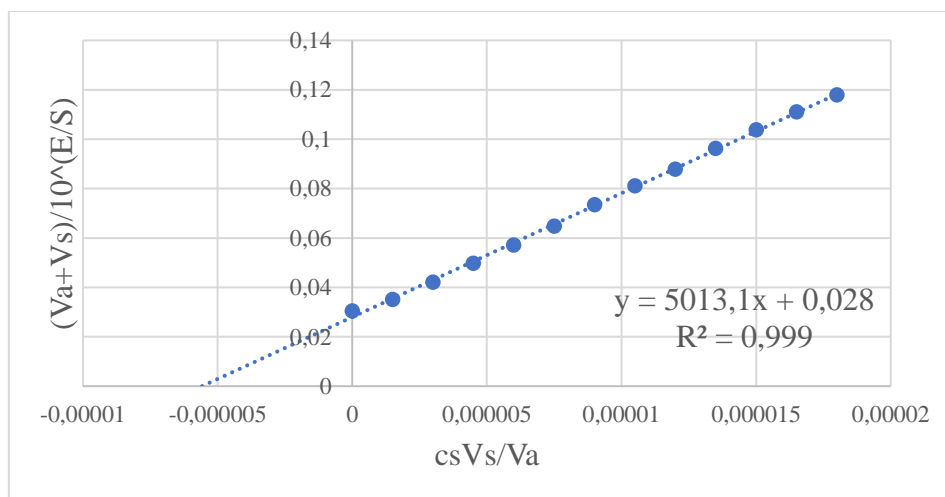
Nul točka = $-1,0857 \times 10^{-6}$ mol/L

Masena koncentracija fluorida u pivu Bura Brew Optimist (pivovara Bura Brew Poreč) = $48,61 \pm 7,67$ μ g/L.

Najveća izmjerena srednja vrijednosti $\gamma(\text{F}^-)$ u pivu 5th element beer Lela u svijetlim pivama :

Tablica 3.58. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	166,3	0	0,030366
0,03	162,6	0,0000015	0,035136
0,06	158	0,000003	0,042108
0,09	153,8	0,0000045	0,049682
0,12	150,3	0,000006	0,057039
0,15	147,1	0,0000075	0,064722
0,18	143,9	0,000009	0,073441
0,21	141,4	0,0000105	0,081088
0,24	139,4	0,000012	0,087801
0,27	137,1	0,0000135	0,096189
0,3	135,2	0,000015	0,103746
0,33	133,5	0,0000165	0,111026
0,36	132	0,000018	0,117893

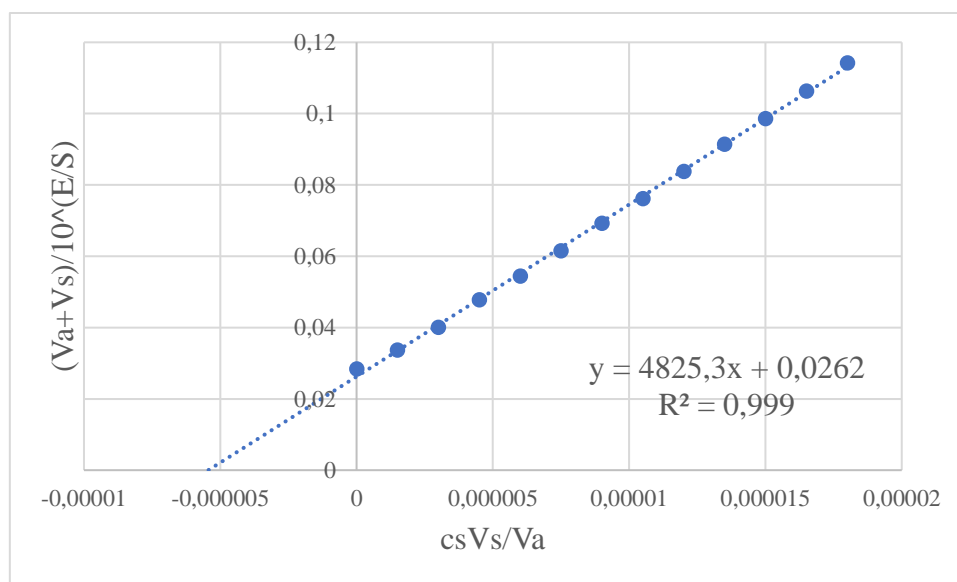


Graf 3.8. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka

Nul točka = $- 5,5853 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.59. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^{(E/S)}$
0	168	0	0,028417
0,03	163,7	0,0000015	0,033659
0,06	159,3	0,000003	0,040025
0,09	154,8	0,0000045	0,047781
0,12	151,5	0,000006	0,054429
0,15	148,4	0,0000075	0,061521
0,18	145,4	0,000009	0,069265
0,21	143	0,0000105	0,076179
0,24	140,6	0,000012	0,083784
0,27	138,4	0,0000135	0,09143
0,3	136,5	0,000015	0,098614
0,33	134,6	0,0000165	0,106361
0,36	132,8	0,000018	0,114269

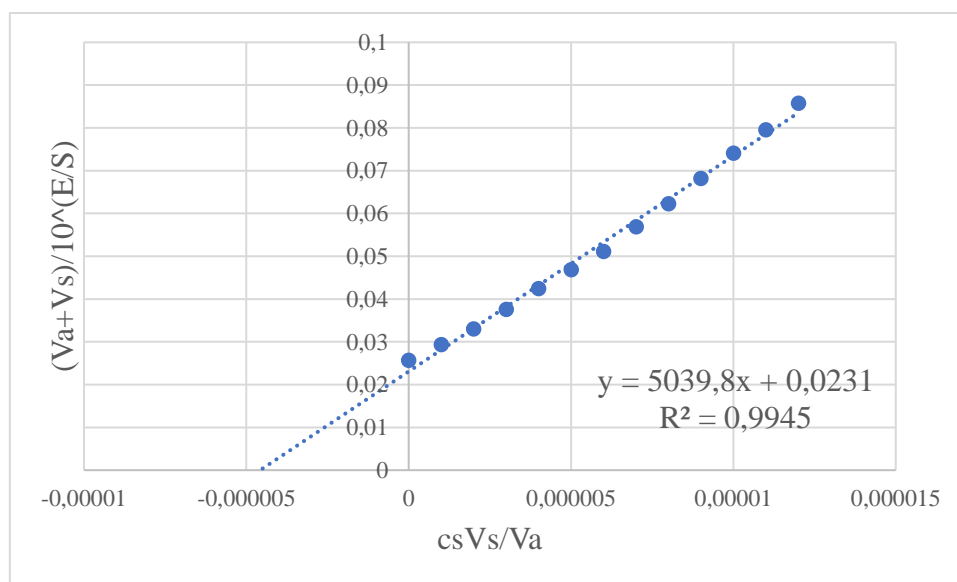


Graf 3.9. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka

Nul točka = $-5,4297 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.60. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	170,6	0	0,025675
0,02	167,2	0,000001	0,029347
0,04	164,2	0,000002	0,033025
0,06	160,9	0,000003	0,037602
0,08	157,8	0,000004	0,04248
0,1	155,3	0,000005	0,046881
0,12	153,1	0,000006	0,051134
0,14	150,4	0,000007	0,056873
0,16	148,1	0,000008	0,062276
0,18	145,8	0,000009	0,068192
0,2	143,7	0,00001	0,07409
0,22	141,9	0,000011	0,07956
0,24	140	0,000012	0,085769

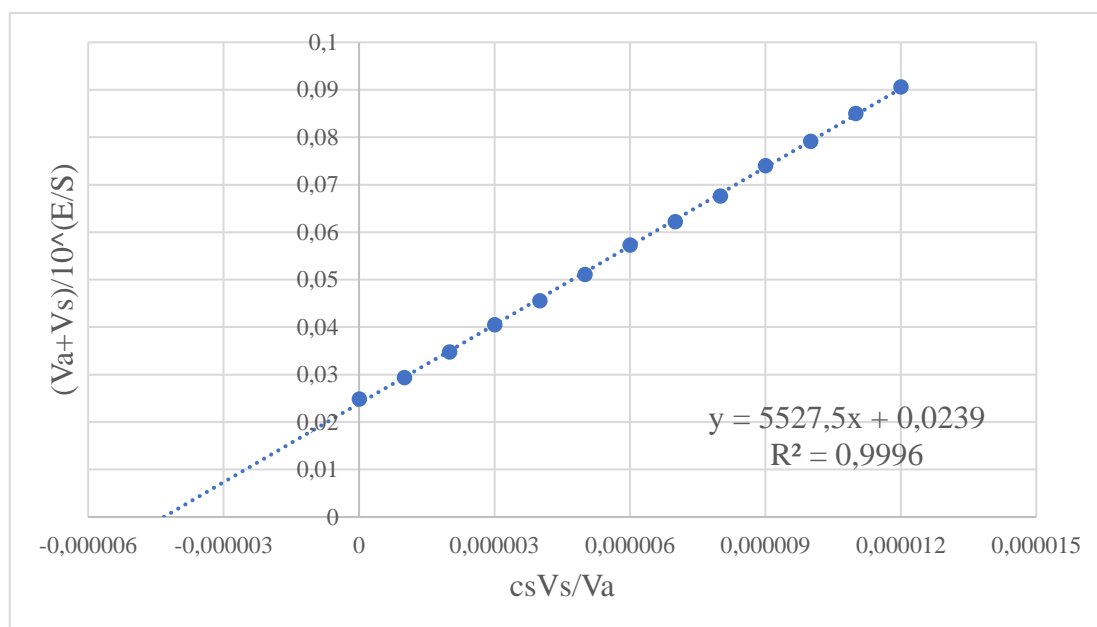


Graf 3.10. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka

Nul točka = $-4,5835 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.61. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^{(E/S)}$
0	171,4	0	0,024885
0,02	167,2	0,000001	0,029347
0,04	162,9	0,000002	0,034744
0,06	159	0,000003	0,040496
0,08	156	0,000004	0,045572
0,1	153,1	0,000005	0,051084
0,12	150,2	0,000006	0,057262
0,14	148,1	0,000007	0,062214
0,16	146	0,000008	0,067595
0,18	143,7	0,000009	0,074016
0,2	142	0,00001	0,079172
0,22	140,2	0,000011	0,085018
0,24	138,6	0,000012	0,090585

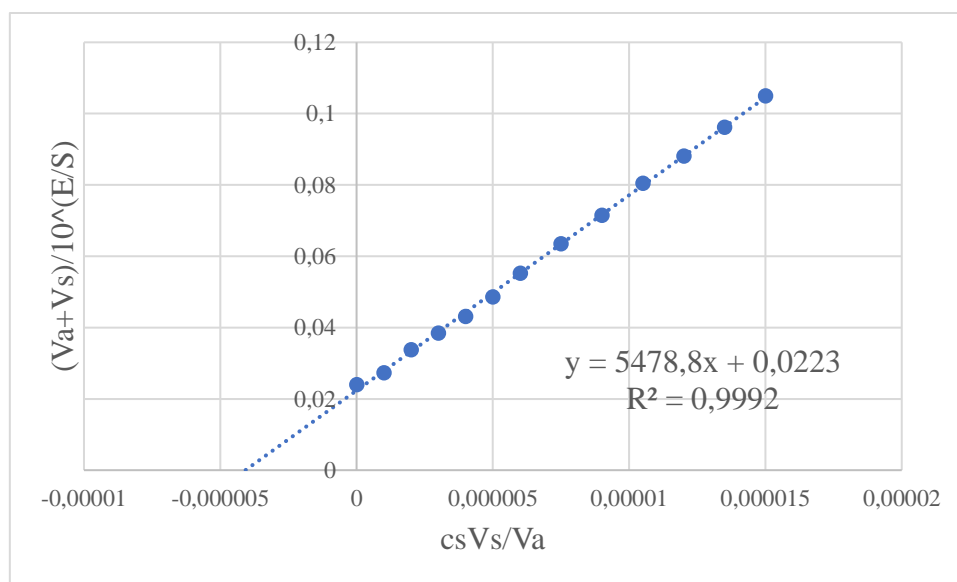


Graf 3.11. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka

Nul točka = $-4,3238 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.62. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^4 (E/S)$
0	172,3	0	0,024027
0,02	169	0,000001	0,027356
0,04	163,6	0,000002	0,033808
0,06	160,3	0,000003	0,038493
0,08	157,4	0,000004	0,043149
0,1	154,4	0,000005	0,048556
0,12	151,1	0,000006	0,055285
0,15	147,6	0,0000075	0,063472
0,18	144,6	0,000009	0,071462
0,21	141,6	0,0000105	0,080457
0,24	139,3	0,000012	0,088144
0,27	137,1	0,0000135	0,096189
0,3	134,9	0,000015	0,104968

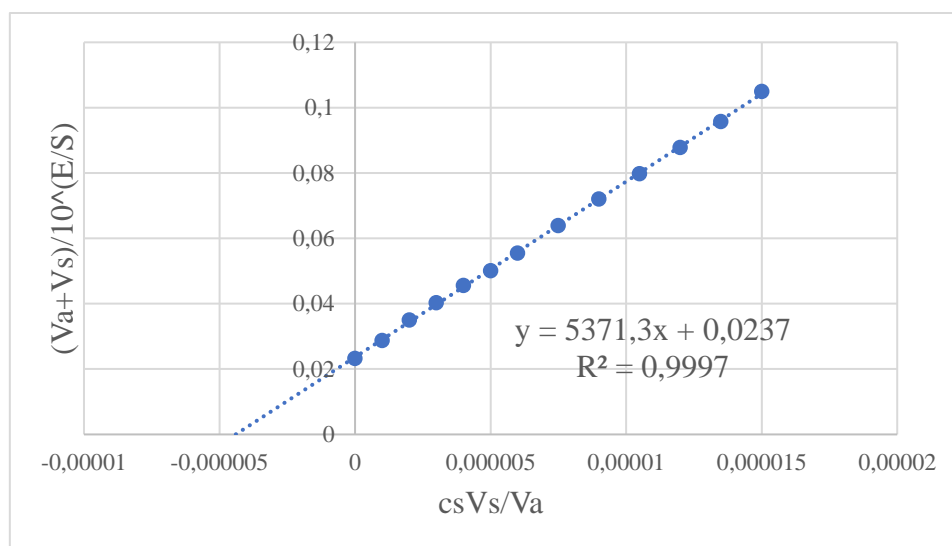


Graf 3.12. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka

Nul točka = $-4,0702 \times 10^{-6}$ mol/L

Tablica 3.63. Rezultati mjerenja u pivu 5th element beer Lela dodatkom standarda ($c_s = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

V_s (ml)	E (mV)	$c_s V_s / V_a$	$(V_a + V_s) / 10^{(E/S)}$
0	173,1	0	0,023288
0,02	167,7	0,000001	0,02878
0,04	162,7	0,000002	0,035016
0,06	159,1	0,000003	0,040339
0,08	156	0,000004	0,045572
0,1	153,6	0,000005	0,050096
0,12	151	0,000006	0,055502
0,15	147,4	0,0000075	0,063969
0,18	144,4	0,000009	0,072022
0,21	141,8	0,0000105	0,079832
0,24	139,4	0,000012	0,087801
0,27	137,2	0,0000135	0,095814
0,3	134,9	0,000015	0,104968



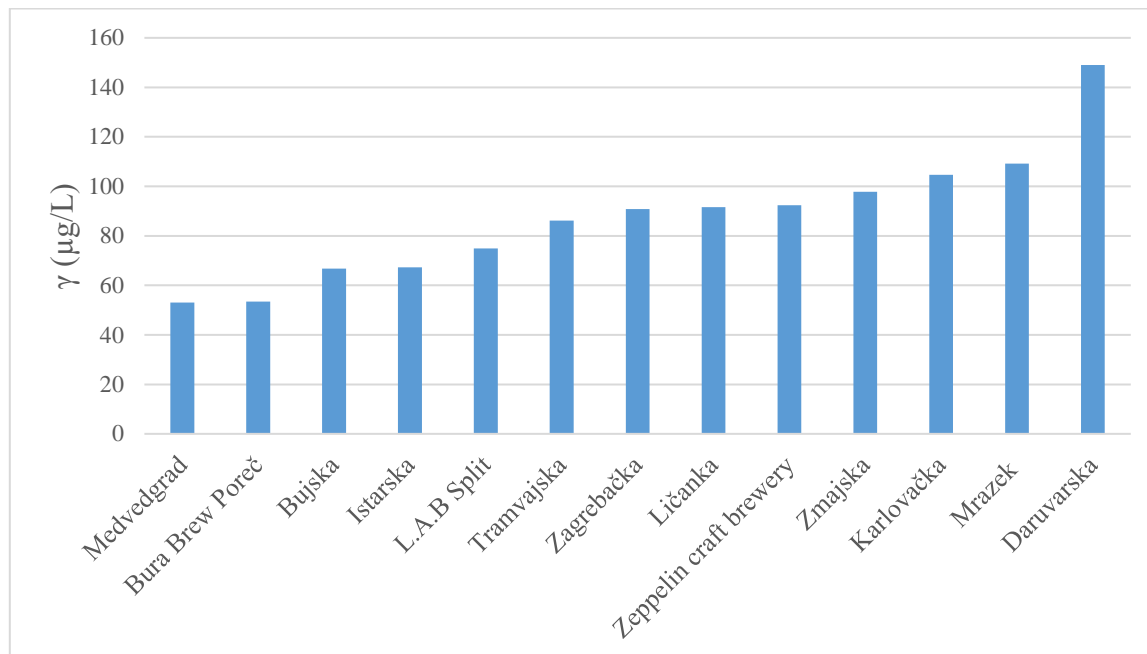
Graf 3.13. Grafički prikaz određivanja nul točke iz metode standardnog dodatka

Nul točka = $-4,4123 \times 10^{-6}$ mol/L

Masena koncentracija fluorida u pivu 5th element beer Lela (pivovara Daruvar) = $179,90 \pm 21,62$ $\mu\text{g/L}$.

3.5. Masene koncentracije fluorida u pivima Hrvatskih pivovara

Slikom 3.8. prikazane su prosječne masene koncentracije fluorida u pivima



Slika 3.8. Grafički prikaz prosječnih masenih koncentracija fluorida u pivima Hrvatskih pivovara

4. Rasprava

Pivo je proizvod dobiven alkoholnim vrenjem pивske sladovine upotrebom čistih kultura pivskih kvasaca *Saccharomyces cerevisiae*, spontanim vrenjem ili uporabom mješovitih mikrobnih kultura prema pravilniku o pivu. Pivska sladovina je poluproizvod koji se dobije toplinskom i enzimskom razgradnjom osnovnih sirovina odnosno ječmenog i/ili pšeničnog slada koji se može nadomjestiti s drugim žitaricama ili proizvodima od žitarica, šećerom i ostalim saharidima te šećernim i škrobnim sirupima. Osnovne sirovine za proizvodnju piva su pivski kvasac, pivski ječam, slad, voda te hmelj. ^{1,3}

Potencijometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz određene uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju teče električna struja koja ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. To je jedna od najjednostavnijih elektroanalitičkih metoda za analizu kationa i aniona u uzorcima. Najčešće korištena 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. Fluorid se može odrediti i ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC), te kolometrijskim metodama. ³⁸

U ovom radu analizirana su piva u različitim područjima Hrvatske. Određena je koncentracija fluorida, volumni udio alkohola te pH u 30 uzoraka svijetlih i 19 uzoraka tamnih piva.

Na slikama 3.2 i 3.4. (poglavlje 3.) prikazane su vrijednosti pH za uzorke svijetlih odnosno tamnih piva. Iz slike je vidljivo da je najmanji pH (3,23) u svijetlim pivima izmjeren u pivu Ožujsko bazga iz Zagrebačke pivovare, dok je najveća vrijednost pH (4,79) izmjerena za pivo Pils iz Zmajске pivovare. Uglavnom su se vrijednosti pH za svijetla piva kretala u području pH od 3,23 do 4,79.

Vrijednosti pH kod tamnih piva su u području pH od 3,53 do 4,58. Najniža pH (3,53) vrijednost izmjerena je u pivu Natur Radler crni limun iz Karlovačke pivovare, dok je najveći pH (4,58) izmjeren u pivu Grička vještica iz pivovare Medvedgrad. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su svijetla piva nešto kiselija od tamnih piva.

Najveći volumni udio alkohola (6 %) u svijetlim pivima zabilježen je kod dvije vrste piva San Servolo Ipa iz Zagrebačke pivovare te Varionica Deep dive Ipa iz Mrazek pivovare, a najmanji udio alkohola (0 %) izmjeren je pivu Ožujsko Cool iz Zagrebačke pivovare. Uglavnom su vrijednosti volumnog udjela alkohola kod svijetlih piva u rasponu od 0 % do 6 %, slika 3.3.

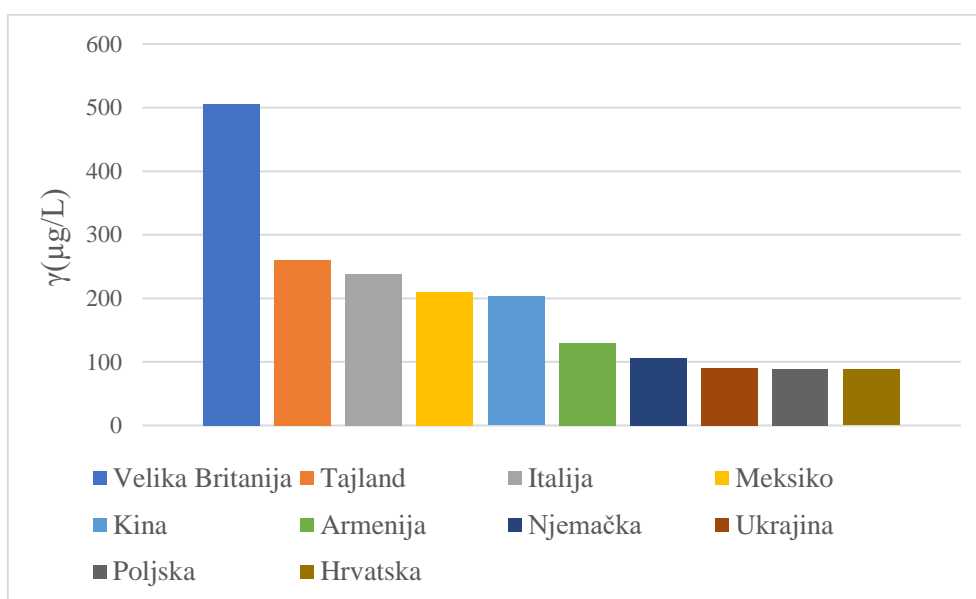
Kod tamnih piva (slika 3.5) najveći volumni udio alkohola (7,5 %) izmjeren je u pivima Grička vještica iz pivovare Medvedgrad te 5th element beer Stout 42 iz Daruvarske pivovare, a najmanji udio alkohola (2 %) izmjeren je u pivu Natur Radler crni limun iz Karlovačke pivovare. Vrijednosti volumnog udjela alkohola kod tamnih piva su u rasponu od 2 % do 7,5%. Tamna piva uglavnom imaju veći postotak alkohola od svijetlih.

Analizirano je 49 uzoraka piva. Rezultati su prikazani u tablicama od 3.1 do 3.63. Nul točka je određena ekstrapolacijom linearnog pravca dobivenog metodom dodataka standarda (grafovi od 3.1. do 3.13.). Masene koncentracije fluorida u pivu kreću se od 48,61 µg fluorida/L do 179,90 µg fluorida/L. Najveća masena koncentracija fluorida zabilježena je kod svijetlog piva 5th element beer Lela iz Daruvarske pivovare a najmanja također kod svijetlog piva Bura Brew Optimist iz Porečke pivovare. Piva koja imaju veći sadržaj alkohola imaju manju masenu koncentraciju fluorida, što se slaže s literaturno dostupnim podacima.²⁸

Sve analizirane pive imaju dozvoljenu koncentraciju fluorida koja u Hrvatskoj iznosi 1,5mg/L što se slaže s vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). Usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima analize piva Europskih proizvođača, uočeno je da se rezultati značajnije ne razlikuju. Jedan od razloga može biti taj što se u većini Europskih zemalja ne provodi fluoriranje vode kao ni u Hrvatskoj.³⁶

Znanstvenici u Poljskoj su proveli istraživanje na različitim vrstama alkohola te su dobili rezultate u kojima su razine fluorida obrnuto proporcionalne s razinama alkohola, odnosno najveća koncentracija fluorida je nađena u pićima s manjim postotkom alkohola kao što su piva i vina. Međutim, podaci Ministarstva poljoprivrede Sjedinjenih Država (USDA) iz 2004. pokazuju najniže razine fluorida u žestokim alkoholnim pićima (9 mg / 100 g), uključujući votku, gin, rum, te viski, dok veću razinu fluorida imaju pivo (44 mg / 100 g), lageri (45 mg / 100 g), crveno vino (105 mg / 100 g) i bijela vina (202 mg / 100 g) . Neke studije pokazuju da se razina fluorida može razlikovati u određenoj vrsti ili čak u brendu ovisno o mjestu

proizvodnje. Kao primjer mogu poslužiti Heineken i Carlsberg, s licencom za proizvodnju u Velikoj Britaniji, koji imaju nižu vrijednost fluora u usporedbi s onima koji se proizvode u Danskoj i Nizozemskoj . Razlike u razinama fluorida u pivu objašnjene su kao učinak fluora koji se prirodno nalazi u vodi ili fluoriranju vode u nekim regijama. ³⁵ Niske srednje razine vrijednosti izmjerene su u ukrajinskom, njemačkom i armenskom pivu. Mnogo veće srednje koncentracije fluorida zabilježene su u pivima iz Tajlanda , Italije , Meksika i Kine (Slika 4.1.), što može ukazivati na velike razlike u sadržaju fluorida u vodama tih zemalja. Ti su rezultati puno niži u usporedbi s koncentracijom fluorida u pivu iz Velike Britanije (505 $\mu\text{g/L}$). ³⁶



Slika 4.1. Grafički prikaz usporedbe prosječnih vrijednosti fluorida u pivima iz Hrvatske i zemalja svijeta

Zemljišta oko vulkana sadrže u svom sastavu fluorid kao posljedicu vulkanskih erupcija, a biljke uzgojene na takvom zemljištu mogu apsorbirati fluorid što se može odraziti i na koncentraciju fluorida u pivu. Drugi razlog za veći sadržaj fluorida u pivu može biti upotreba umjetno fluorirane vode. Istraživanja se provode da bi se definirali učinci pijenja alkohol na rizik od kliničkih simptoma fluoroze. U zabrinjavajućoj mjeri su kvaliteta i kemijski sastav vode koja određuju kvalitetu konačnog proizvoda, a kemijski sastav presudan je za specifični okus i svojstva piva. ³⁶

Razina fluorida sadržanog u alkoholu uglavnom je povezana s kemijskim sastavom vode, pa stoga pivo ili vino tj. alkoholna pića s najmanjom količinom alkohola imaju najviše razine fluorida. Istraživanje provedeno u etiopskoj dolini Rifta pokazalo je znatno veću razinu u regionalnom pivu i medovini nego u vodi za piće, najvjerojatnije uzrokovano kuhanjem fermentiranog zrna u bunarima koji sadrže vodu s visokom razinom fluorida. Uz to, žito uzgojeno u regijama s visokim sadržajem fluorida u tlu također može nakupiti ovaj element. Smatra se da sadržaj fluorida također utječe na proces usitnjavanja, te da je odgovoran za razgradnju škroba koji se nalazi u žitaricama s fermentiranim kvascem. Pivski slad može imati koncentraciju fluorida do 12 000 µg/L. Istraživanja pokazuju da fluoridi ostaju u toku nakon što se odvoji od sladovine, što ne povećava sadržaj ovog elementa u pivu.³⁶ Uspoređujući mineralnu vodu i vodu iz slavine koja se koristi u proizvodnji sladovine, pokazao je da fluor u njihovoj mineralnoj vodi smanjuje njezinu kiselost, što je značajno jer povećani pH smanjuje razgradnju proteina u sladovine i inhibira prolitičke enzime, odnosno one koji su odgovorni za razgradnju škroba. Ti procesi presudni su za kvalitetu i okus piva, pjenjenje i rok trajanja. Uz to, viši pH pojačava ekstrakciju nekih nepoželjnih spojeva u sladovine, npr. polifenola, štetno za njegovu kvalitetu i boju. Koncentracija ovisi o mjestu proizvodnje. Iz slike 5.8. prikazane su masene koncentracije fluorida u Hrvatskoj po pivovarama, može se zaključiti da je sirovina odgovorna zašto pivovara Medvedgrad ima najmanje fluorida, a pivovara Daruvar najveći sadržaj fluorida. Kemijski sastav vode presudan je za specifični okus i svojstva piva.³⁶

Fluor je element koji je neophodan za pravilnu izgradnju zubiju i kostiju. Ali s druge strane, povećava sintezu reaktivnih vrsta kisika, medijatora upale i umanjuje djelovanje enzima. Pivo je najpopularnije alkoholno piće na svijetu nakon vode i čaja, te zbog svoje rasprostranjenosti i potražnje, trebalo bi se smatrati potencijalnim izvorom fluorida i uzeti u obzir njen unos u uravnoteženoj prehrani.³⁶

Kineski znanstvenici su pregledali literature o fluoridu kako bi istražili povećava li izloženost fluoru rizik od niskog kvocijenta inteligencije (IQ) u Kini tijekom posljednjih 20 godina. Šesnaest studija kontrole su procjenjivale razvoj niskog kvocijenta inteligencije u djece koja su ranije bila izložena fluoru u svom životu. Kvalitativni pregled studija utvrdio je postojanu i snažnu povezanost između izloženosti fluoridu i niskog kvocijenta inteligencije. Meta analize procijenile su da je omjer IQ različit u endemskim fluoridnim područjima u usporedbi s ne fluoridnim područjima ili blagim fluoridnim područjima, odnosno da djeca koja žive u području bogatom fluoridima imaju pet puta veće izgleda za razvoj niskog kvocijenta inteligencije od one koja žive u slabo fluoridnim područjima.⁴⁹

Analize provedene na Hope i Notre Dame sveučilištu u SAD-u dokazali su da se u kozmetici nalaze polifluoralkilne tvari (PFAS) odnosno toksične kemikalije koje se dodaju kozmetici da bi povećale mazivost, njihovu trajnost i otpornost na vodu. Kako bi se procijenio potencijalni rizik za zdravlje i okoliš, kozmetički proizvodi kupljeni u SAD-u i Kanadi testirani su na fluor pomoću spektroskopije emisije gama-zraka inducirane česticama. Puderi, maskare i proizvodi za usne imali su najveću koncentraciju fluora $\geq 0,384 \mu\text{g} / \text{cm}^2$. Analizirano je 29 proizvoda, uključujući 20 s visokim koncentracijama fluorida. Popis sastojaka većine testiranih proizvoda nije otkrio prisutnost fluoriranih spojeva izlažući prazninu u američkim i kanadskim zakonima o označavanju. Proizvodnja, uporaba i odlaganje kozmetike koja sadrži PFAS potencijalne su prilike za nanošenje štete zdravlju i ekosustavu. S obzirom na njihov izravni kontakt izlaganja na ljudima, potrebna je bolja regulacija kako bi se ograničila široka upotreba PFAS-a u kozmetici.⁵⁰

Američko dijetetsko udruženje potvrđuje da je fluor bitan element za sva mineralizirana tkiva u tijelu. Izloženost i uporaba fluora korisna je za cjelovitost kostiju i zuba i kao takva ima pozitivan utjecaj na oralno i opće zdravlje tijekom cijelog života. Fluor je važan element u mineralizaciji kostiju i zuba. Pravilna uporaba lokalnog i sistemskog fluorida rezultirala je velikim smanjenjem zubnog karijesa (propadanje zuba) i s tim povezanim invaliditetom. Centri za kontrolu i prevenciju bolesti imenovali su fluoriranje vode jednom od 10 najvažnijih javnozdravstvenih mjera 20. stoljeća. Gotovo 100 nacionalnih i međunarodnih organizacija prepoznaju pozitivno djelovanje javnog zdravstva fluoriranjem vode u zajednici za sprečavanje karijesa.⁵¹

Dokazano je da umjerena konzumacija alkoholnih pića povezana sa značajnim smanjenjem kardiovaskularne smrtnosti. Iako je inverzna povezanost između konzumacije crnog vina i kardiovaskularnog rizika globalno prepoznata kao francuski paradoks, mnoga epidemiološka ispitivanja zaključila su da su pivo i crno vino jednako korisni. Umjereni unos alkohola poboljšava metabolizam lipoproteina i smanjuje rizik od kardiovaskularne smrtnosti. Niz studija na životinjskim modelima pokazalo je da pivo može spriječiti karcinogenezu i osteoporozu, odnosno pivo pruža plazmi značajnu zaštitu od oksidativnog stresa te lupuloni, gorke tvari dobivene iz hmelja mogu spriječiti pretilost, dijabetes tipa 2, metabolizam lipida i suzbiti aterosklerozu.⁵²

Maksimalno dopuštene vrijednosti fluorida u vodi za piće prema trenutnim normama u Republici Hrvatskoj je 1,5 mg/L, što se slaže s vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), dok količina preporučena od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (US EPA) iznosi 4 mg/L.⁴⁷

5. Zaključak

Pivo je prehrambeni proizvod dobiven alkoholnim vrenjem pivske sladovine upotrebom čistih kultura pivskih kvasaca *Saccharomyces cerevisiae*. Osnovne sirovine za proizvodnju piva koristi se pivski kvasac, pivski ječam, slad, voda te hmelj. Pivo možemo podijeliti prema više skupina kao što su : vrsti kvasca, boji, glavnoj sirovini za proizvodnju slada, masenom udjelu ekstrakta u sladovini te volumnom udjelu alkohola. Također sadrži više proteina i vitamina B nego vino, kao i antioksidanse, a također može smanjiti rizik od pojave kardiovaskularnih bolesti. Pivo sadrži polifenole kao što su flavonoidi i fenolne kiseline koje doprinose okusu i aromi napitka. Oko 70% fluorida unesenog u tijelo je sadržano u pićima.

Najveća masena koncentracija fluorida u svijetlim pivima zabilježena je kod piva 5th element Beer Lela (uzorak 6.), 179,90 µg fluorida/L uzorka iz Daruvarske pivovare. Najmanja masena koncentracija fluorida u svijetlim pivima zabilježena je kod Bura Brew Optimist (uzorak 3), 48,61 µg fluorida/L iz Bura Brew Poreč pivovare.

Najveća masena koncentracija fluorida u tamnim pivima zabilježena je kod Dečki iz pivovare red lager (uzorak 7), 163,68 µg fluorida/L uzorka iz Daruvarske pivovare. Najmanja masena koncentracija fluorida zabilježena je kod Gričke vještice (uzorak 14), 52,11 µg fluorida/L uzorka iz pivovare Medvedgrad.

Fluoridi su određivani metodom standardnog dodatka pri pH vrijednosti 5,5.

pH vrijednosti analiziranih uzoraka su u rasponu od pH 3,23 do pH 4,79, a postotak alkohola u rasponu od 0 % do 7,5 %.

6. Literatura

1. *Marić V.*, Pivo tekuća hrana, Prehrambeno-tehnološki inženjering, Zagreb, 1995, str. 3-45.
2. URL: <https://pivnica.net/izpovijesti-pivarstva/105/> (15.03. 2021.)
3. *NN*, *Narodne novine*, Pravilnik o pivu, 142/11 (15.03. 2021.)
4. URL: <https://www.google.com/search?q=je%C4%8Dam,slad,voda+hmelj,pivski+kvasac&tbm=isch&safe=active&hl=hr&sa=X&ved=2ahUKEwi-H4z9fvAhUNBoKHYu2D2kQBxoECAEQKw&biw=1079&bih=486#imgrc=LoyDL8bk2cOzhM> (16.03.2021.)
5. *Šakić N., Blesić M.*, Osnovna tehnologija slada i piva, Univerzitet u Sarajevu, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Sarajevo, 2011.
6. URL: <https://www.rtl.hr/zivotistil/vrt-i-sobno-bilje/3574753/sorte-jecma-za-sjetvu/> (16.03.2021.)
7. URL: <https://www.tapb.hr/proizvodnja/> (16.03.2021.)
8. *Lončarić A., Kovač T., Nujić M., Habuda-Stanić M.*, Priprema tehnološke vode za industrijsku proizvodnju piva, stručni rad, Osijek, (2017.)
9. URL: <https://novosti.hr/svjetski-dan-voda-voda-za-sve/> (17.03.2021)
10. *Verzele M.*, 10Years of Hop Chemistry and Its Relevance to Brewing, *J.Inst.Brew.*, **92**, (1986), 1.
11. *Goldammer T.*, *The Brewer's Handbook*, Apex Publishers, Centerville, (2008.)
12. URL: <https://www.vrtlarica.hr/sadnja-uzgoj-hmelja/> (17.03.2021.)
13. *Duraković S:* Opća mikrobiologija, Prehrambeno-tehnoloski inženjering, Zagreb (1996.)
14. *Rodrigues F., Ludovico P., Leão C.*, Sugar Metabolism in Yeasts: an Overview of Aerobic and Anaerobic Glucose Catabolism, *Biomed.*, **6** (2006) , 101-121.
DOI: [10.1007/3-540-30985-3_6](https://doi.org/10.1007/3-540-30985-3_6)
15. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/kvasac-2/> (18.03.2021.)
16. URL: <https://www.coolinarika.com/inspiracija/kvasac-ef218b58-6bf8-11eb-b1a0-3a92b2059194> (18.03.2021.)
17. *Ožić M.*, Kinetika rasta pivskog kvasca u uvjetima proizvodnje piva u malom zanatskom pogonu, Diplomski rad, Split , (1997.)

18. *Spearot J.W.*, Influence of Beer Color on Perception of Bitterness, Master thesis, Drexel University, Philadelphia, (2016.)
19. URL: <http://beersinthehall.blogspot.com/2011/08/srmebc-scale.html> (20.03.2021.)
20. *Gaćeša S.*, Tehnologija slada sa sirovinama za tehnologiju piva, Beograd, (1979.)
21. *Glivar.V.*, Tehnološki proces proizvodnje piva i zaštita na radu u tvornici „Heineken Hrvatska“, Završni rad, Karlovac, (2016.)
22. *Malcev, P.M.*, Tehnologija slada i piva, Beograd, (1967.)
23. *Veselov I.J., Čukmasova M.A.*, Tehnologija piva, Poslovno Udruženje ind. piva, Beograd, (1966.)
24. URL:<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnologija-proizvodnje-piva> (21.03.2021.)
25. *Gilliland, R. B., B.Sc., F.R.I.C.* Brettanomyces: I. Occurrence, characteristics and effects on beer flavour. *J. I. Brewing* , (1961) ,**67** 257-261.
26. URL: <https://hr.alcheek.com/1118957-> (21.03.2021.)
27. *Lj. Matijašević*, Održive tehnologije u procesima proizvodnje piva, Zaštita okoliša, *Kem. Ind.* **64** (2015.), (9-10) ,540–546.
28. *M. Goschorska, I. Gutowska, I. Baranowska-Bosiacka, M. E. Rać & D. Chlubek*, Fluoride Content in Alcoholic Drinks, *Biol Trace Elem Res*, **171** (2016) 468-471,doi: 10.1007/s12011-015-0519-9
29. URL : https://hr.wikipedia.org/wiki/Dentalna_fluoroza (15.05.2021.)
30. URL : <https://hr.bjk-1903.net/science-you-re-definitely-worrying-about-wrong-things-4012> (17.05.2021.)
31. URL:<https://www.rts.rs/page/magazine/sr/story/491/zdravlje/3220571/do-zdravijeg-srca-i-mozga-uz-casu-piva.html> (17.05.2021)
32. URL: <http://fluoridealert.org/articles/50-reasons/> (17.05.2021.)
33. URL : <https://stgvisie.home.xs4all.nl/VISIE/fluoride.html> (17.05.2021.)
34. *I. Rodríguez, J. Ramón Jaudenes, A. Hardisson , S.Paz, C. Rubio*, Potentiometric Determination of Fluoride Concentration in Beers; *Biol.Trace.Elem.Res*, **181** (2018) 178–183, DOI 10.1007/s12011-017-1029-8
35. *M. Goschorska, I. Gutowska, I. Baranowska-Bosiacka, M. E. Rać*, Fluoride Content in Alcoholic Drinks, *Biol Trace Elem Res*, **171** (2016) 468–471 , DOI 10.1007/s12011-015-0519-9

36. *I. Styburski, Baranowska-Bosiacka, M. Goschorska, D. Chlubek, I. Gutowska*, Beer as a Rich Source of Fluoride Delivered into the Body, *Biol. Trace Elem. Res.*, **177** (2017) 404–408 DOI:10.1007/s12011-016-0888-8
37. *D. Štepec, M. Ponikvar-Svet*, Fluoride in Human Health and Nutrition, *Acta Chim. Slov.*, **66** (2019) 255–275, DOI: 10.17344/acsi.2019.4932
38. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, 1995, str.101.
39. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, 1995, str.143.
40. *W. Moritz and L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, *Analyst*, **116**, (1991), 589.
41. *M. Vudrag*, Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode, Diplomski rad, Tehnološki fakultet Split, (1980)
42. *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.
43. *M. Bačić*, Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripremu ISFE, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017, str.19.
44. *Skoog D.A., West D.H., Holler F.J.*, Fundamental of analytical chemistry, Saunders college publishing, New York, 1996, str. 207
45. URL : https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski_senzori.html (20.6.2021.)
46. URL: www.kemija.unios.hr/wpcontent/uploads/.../ak2/P15_elektroanaliticke_metode.pdf (20.6.2021.)
47. *WHO*, Guidelines for Drinking-water Quality, 1, Recommendations, 3rd ed., Geneva, (2004) 375-376.
48. URL : https://hr.wikipedia.org/wiki/Fluoriranje_vode#/media/Datoteka:Fluoridated-water-extent-world.svg (3.7.2021.)
49. *Tang, Qq., Du, J., Ma, Hh.* . Fluoride and Children's Intelligence: A Meta-analysis. *Biol Trace Elem Res* ,**126** (2008) 115–120, DOI: <https://doi.org/10.1007/s12011-008-8204-x>
50. *D. Whitehead, M. Venier, Y. Wu, E. Eastman, S. Urbanik, M. L. Diamond*, Fluorinated Compounds in North American Cosmetics, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **8** (7) (2021) 538-544, DOI: 10.1021/acs.estlett.1c00240

51. *Palmer C., Wolfe Sh.*, Position of the american dietetic association : the impact of fluoride on health,, J. Am. Diet. Assoc., **105** (2005) (10) 1620-1628,
DOI: [10.1016/j.jada.2005.08.017](https://doi.org/10.1016/j.jada.2005.08.017)
52. *K.Kondo*, Beer and health: preventive effects of beer components on lifestyle-related diseases, Bio factors, **22** (2004) 303-310, DOI: [10.1002/biof.5520220160](https://doi.org/10.1002/biof.5520220160)
53. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/f/index.html#OPCENITO> (14.7.2021.)