

# Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinima i voću - pregledni rad

---

Škutin, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:445970>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-30**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U VINIMA I  
VOĆU – PREGLEDNI RAD**

**ZAVRŠNI RAD**

**LANA ŠKUTIN**  
**Matični broj: 451**

**Split, rujan 2020.**



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

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U VINIMA I  
VOĆU – PREGLEDNI RAD**

**ZAVRŠNI RAD**

**LANA ŠKUTIN**  
**Matični broj: 451**

**Split, rujan 2020.**

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

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN  
WINES AND FRUITS – REVIEW**

**BACHELOR THESIS**

**LANA ŠKUTIN**

**Parent number: 451**

**Split, September 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemija

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

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

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

### POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U VINIMA I VOĆU – PREGLEDNI RAD

Lana Škutin, 451

#### Sažetak:

Fluor je element od velike važnosti za ljudsko zdravlje. U voću i vinu je prisutan u malim količinama. Za njegovo određivanje koriste se različite tehnike i metode, a najjednostavnija je potenciometrijska metoda određivanja fluorid-ion selektivnom elektrodom.

Koncentracije fluorida u analiziranim uzorcima vina su u rasponu od 0,2 do 3,0 mg/L dok su u voću od 0,001 do 0,0044 mg/L.

U ovom radu dat je pregled potenciometrijskog određivanja fluorida u vinima i voću.

**Ključne riječi:** potenciometrija, fluoridi, određivanje fluorida

**Rad sadrži:** 23 stranice, 3 slike, 37 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:** 24.09.2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate study of Chemistry**

**Scientific area:** natural sciences

**Scientific field:** chemistry

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

**Mentor:** PhD. Marija Bralić, full professor

### **POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN WINES AND FRUITS – REVIEW**

Lana Škutin, 451

#### **Abstract:**

Fluorine is an element of great importance to human health. In fruits and wines it is present in small quantities. Different techniques and methods are used to determine it, and it is the simplest potentiometric method of determination by fluoride-ion selective electrode.

The fluoride concentrations of analyzed wine samples is within the range from 0.2 to 3.0 mg/L while in fruits from 0.001 to 0.0044 mg / L.

This review describes recent literature on potentiometric determination of fluoride in wines and fruits.

**Keywords:** potentiometry, fluoride, determination of fluoride

**Thesis contains:** 23 pages, 3 figures, 37 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

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

**Defence date:** September 24, 2020

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

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



## *ZAHVALA*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Mariji Bralić na strpljenju, pomoći, savjetima prilikom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem se svim svojim prijateljima koji su bili uz mene i pružali mi ogromnu podršku tijekom studija.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji koja je uvijek bila tu uz mene i koja je vjerovala u mene.*

**ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

Pregledati literaturu metoda određivanja fluorida u vinima i voću.

## **SAŽETAK**

Fluor je element od velike važnosti za ljudsko zdravlje. U voću i vinu je prisutan u malim količinama. Za njegovo određivanje koriste se različite tehnike i metode, a najjednostavnija je potenciometrijska metoda određivanja fluorid-ion selektivnom elektrodom.

Koncentracije fluorida u analiziranim uzorcima vina su u rasponu od 0,2 do 3,0 mg/L dok su u voću od 0,001 do 0,0044 mg/L.

U ovom radu dat je pregled potenciometrijskog određivanja fluorida u vinima i voću.

**Ključne riječi:** *potenciometrija, fluoridi, određivanje fluorida u vinima i voću*

## **SUMMARY**

Fluorine is an element of great importance to human health. In fruits and wines it is present in small quantities. Different techniques and methods are used to determine it, and it is the simplest potentiometric method of determination by fluoride-ion selective electrode.

The fluoride concentrations of analyzed wine samples is within the range from 0.2 to 3.0 mg/L while in fruits from 0.001 to 0.0044 mg / L.

This review describes recent literature on potentiometric determination of fluoride in wines and fruits.

**Keywords:** *potentiometry, fluoride, determination of fluoride in wines and fruits*

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>1.1. Proizvodnja vina</b> .....	2
<b>1.1.1. Proizvodnja bijelog vina</b> .....	2
<b>1.1.2. Proizvodnja crnog vina</b> .....	3
<b>1.1.3. Proizvodnja ružičastog vina</b> .....	4
<b>1.2. Voće</b> .....	4
<b>1.3. Potencimetrija</b> .....	5
<b>1.4. Ion-selektivne elektrode</b> .....	6
<b>1.5. Podjela ion-selektivnih elektroda</b> .....	7
<b>1.5.1. Elektroda s kristalnom membranom</b> .....	7
<b>1.5.1.1. Homogene membrane</b> .....	8
<b>1.5.1.2. Heterogene membrane</b> .....	8
<b>1.5.2. Elektrode s nekristalnom membranom</b> .....	9
<b>1.5.2.1. Elektrode sa staklenom membranom</b> .....	9
<b>1.5.2.2. Elektrode sa mobilnim prenosiocem</b> .....	10
<b>1.5.3. Specijalne ion-selektivne elektrode</b> .....	10
<b>1.5.3.1. Elektrode za plinove</b> .....	10
<b>1.5.3.2. Enzimske elektrode</b> .....	10
<b>1.6. Mehanizam rada</b> .....	11
<b>1.7. Fluoridi</b> .....	12
<b>1.8. Fluorid-ion selektivna elektroda</b> .....	14
<b>2. PREGLED NOVIJE LITERATURE ZA ODREĐIVANJE FLUORIDA</b> .....	16
<b>3. RASPRAVA</b> .....	19
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	21
<b>5. LITERATURA</b> .....	22



## UVOD

Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, ploda biljke vinove loze (lat. *Vitis Vinifera*), ali se može dobiti i od drugog voća. Vino sadrži različite koncentracije alkohola (9-15 vol %), a sadrži i izvjestan broj mineralnih sastojaka, uglavnom soli natrija i magnezija pretežno vezane za organske kiseline (vinsku kiselinu), koje se lako razgrađuju u organizmu i koje daju vinu alkalna svojstva (u mokraći). Vino je bogato vitaminima grupe B, naročito B2 i nikotinske kiseline B3. Na kvalitetu, svojstva i na udio alkohola u vinu utječu kvasci, kemijski i fizikalni parametri procesa fermentacije te karakteristike grožđa za proizvodnju vina. Za proizvodnju vina uz karakteristike grožđa prema sorti vinove loze koju uzgajamo važni su i tlo na kojem vinova loza raste, način obrade tla i uzgoja vinove loze, udio šećera u plodu u vrijeme berbe kao i opći klimatski uvjeti na području gdje se vinova loza uzgaja.

Voće su plodovi kultiviranih ili samoniklih višegodišnjih biljaka namijenjenih ljudskoj prehrani. Kemijski sastav voća je složen i ovisi o mnogim faktorima među kojima su, pored vrste i sorte, veoma važni klimatski uvjeti, pedološka svojstva tla, stupanj zrelosti. Upravo zbog tih faktora, sastav voća je vrlo promjenljiv.

Fluoridni ioni su prisutni u različitim koncentracijama u vinima i voću i možemo ih odrediti osim potenciometrijski i ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC) i kolorimetrijskim metodama.

## 1. OPĆI DIO

### 1.1. Proizvodnja vina

Vino je alkoholno piće koje se dobiva djelomičnom ili potpunom fermentacijom soka plemenite vinove loze. Proces alkoholne fermentacije objasnio je Louis Pasteur (1882.-1895.).

Mikroorganizmi koji se nalaze u moštu i vinu neophodni su za pokretanje procesa fermentacije. U odgovarajućim uvjetima, mikroorganizmi se aktiviraju i započinju fermentaciju (pretvaranje šećera u alkohol). Sam proces fermentacije je rezultat života i razmnožavanja kvasaca. Muljanjem grožđa kvasci dolaze u mošt i izazivaju vrenje. Za fermentaciju su značajni kvasci iz grupe *Saccharomyces sensu stricto* (*S.cerevisiae*, *S.paradoxus*, *S.bayanus* i *S.pastorianus*). Najznačajniji među njima je *S.cerevisiae* koji se smatra „glavnim“ vinskim kvascem. Alkoholna fermentacija odnosno vrenje mošta jedna je od osnovnih faza u procesu proizvodnje vina.

#### 1.1.1. Proizvodnja bijelog vina

Vina prema načinu proizvodnje dijelimo na ružičasto (rosé), bijelo i crno vino. Bijelo vino se proizvodi uglavnom od bijelog grožđa. Za njegovo dobivanje koristi se samo mošt bez čvrstih dijelova grožđa.

Prva faza u tehnološkom procesu proizvodnje bijelog vina je ruljanje, to jest, odstranjivanje peteljki. Potom slijedi muljanje; postupak koji opisuje pucanje pokožice bobice grožđa. Na taj način omogućava se lakše prodiranje kvašćevih gljivica u sami plod grožđa. Na kraju se dobiva muljano grožđe koje se zajedno sa njegovim sokom naziva masulj.

U idućoj fazi masulj podliježe cijedenju i tiješnjenju, odnosno, tim se postupkom dobiva mošt – sok odvojen od sjemenki i pokožice grožđa.

Sumporenje mošta idući je korak u proizvodnji vina. U vino se dodaje sumporov dioksid kako bi se spriječilo oksidacijsko obezbojenje, rast neželjenih mikroorganizama te kako bi se ubrzalo taloženje nekih sastojaka mošta. Postoje tri forme sulfita u vinima: molekularni sumporov dioksid  $\text{SO}_2$ , bisulfitni ion  $\text{HSO}_3^-$  te sulfitni ion  $\text{SO}_3^{2-}$ .



Antimikrobno djelovanje zasniva se na tome da molekularni nenabijeni sumporov dioksid može difundirati u membranu mikroorganizama. Unutar stanice mikroorganizama pH je visok (približno pH 6), stoga sumporov dioksid disocira na  $\text{SO}_3^{2-}$  koji veže proteine i enzime potrebne za preživljavanje stanice mikroorganizama. Na taj način sprječava se kontaminacija vina mikroorganizmima. Sumporov dioksid se smatra učinkovitim zbog svoje antioksidativne aktivnosti, to jest, sposobnosti da se oksidira umjesto komponenti vina čija oksidacija nije poželjna u tehnološkom procesu izrade vina.<sup>[1]</sup>

Nakon što se bistar mošt pretoči, započinje postupak vrenja ili fermentacije. Alkoholno vrenje ili fermentacija je biokemijski proces kojim vinski kvasci pretvaraju šećere u etanol i ugljikov dioksid. Glukoza se pretvara u piruvat u procesu glikolize, dok se piruvat pretvara u etanol i ugljikov dioksid uz pomoć enzima piruvat dekarboksilaze i alkohol dehidrogenaze:



Početak vrenja može biti spontan zahvaljujući prisutnosti različitih poželjnih tipova vinskih kvasaca, te divljih tipova kvasaca na površini grožđa. Divlji tip uključuje *Saccharomyces apiculatus* i *Saccharomyces exiguus*, dok se selekcionirani vinski kvasci dobivaju iz *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoides* ili *pastorianus*. Željeni sloj vinskih kvasaca dodaje se moštu, koji potom sporo fermentira do dvadeset i prvog dana ispod 20°C. Po završetku primarnog, glavnog vrenja, koje traje 5 do 7 dana, šećer je djelomično pretvoren u alkohol, dok se proteini, pektini, ostaci stanica te vinski kvasci talože na dno bačve u kojoj se provodi vrenje.<sup>[1]</sup>

Tijekom procesa alkoholnog vrenja, stvara se mnogo ugljikovog dioksida koji svojim širenjem uzrokuje takozvano "burno" vrenje, to jest, izaziva podizanje i šum vina u bačvama. Po završetku "burnog" slijedi "tiho" vrenje zbog sve manje količine nastalog ugljikovog dioksida.<sup>[1]</sup>

### **1.1.2. Proizvodnja crnog vina**

Za proizvodnju crnog vina koriste se crne sorte grožđa. Sam tehnološki proces izrade vrlo je sličan procesu izrade bijelog vina. Ključna razlika između crnog i bijelog vina je u tome da se u proizvodnji crnog vina ne odvajaju čvrsti dijelovi grozda, već i oni podliježu fermentaciji.

Kada dođe do faze "burnog" vrenja, stvoreni ugljikov dioksid podiže klobuk (neodvojene pokožice, sjemenke i peteljke) na površinu što povećava mogućnost kiseljenja i kvarenja vina. Zbog toga vinari potapaju klobuk u mošt nekoliko puta dnevno, kako bi obojene tvari iz klobuka prešle u groždani sok.<sup>[1]</sup>

### **1.1.3. Proizvodnja ružičastog vina**

Ova posebna vrsta vina, prema karakteristikama, nalazi se između crnih i bijelih vina, a proizvodi se miješanjem crnog i bijelog vina, a sorte koje se najčešće koriste za proizvodnju su pinot noir, syrah, grenache, merlot, malbec, game, cabernet sauvignon, tempranillo, sangiovese i zinfandel. Sama boja rosé vina može varirati od svijetle, nježno ružičaste boje pa sve do svijetlo rubin crvenkaste nijanse. Boja kao i aroma ovisi o sorti od koje se proizvodi vino kao i od vremena koje sok provede u kontaktu sa pokožicama grožđa. Za dobivanje svjetloružičastih vina primjenjuje se tehnološki postupak za proizvodnju bijelih vina, dok se za tamnije varijante mošt ostavlja zajedno sa čvrstim dijelovima približno 12 sati.<sup>[1]</sup>

## **1.2. Voće**

Voće su plodovi kultiviranih voćaka ili samoniklih višegodišnjih biljaka namijenjenih ljudskoj prehrani u svježem ili prerađenom stanju. Uspijeva na svim kontinentima i u svim klimatskim područjima gdje za pojedine vrste postoji odgovarajući sastav tla i klimatski uvjeti. Najviše se cijeni zbog svog kemijskog sastava. Maseni udio vode, u kojoj je otopljena većina voćnih sastojaka, iznosi 70 do 90% stoga voda u voću ima važnu fiziološku ulogu jer aktivira lučenje u želucu i crijevima, te povoljno djeluje na bubrege i kožu. Topivi voćni sastojci su: šećer, kiseline, neke obojene tvari, te dio mineralnih i pektinskih tvari. Netopive sastojke čini celuloza, škrob, te dio pektinskih i mineralnih tvari.<sup>[2]</sup>

Važnost voća je i u tom što obiluje vitaminima. Osobito ima mnogo vitamina C (ružin šipak, limun, naranča, kivi, jagoda, kupina), provitamina A (ružin šipak, ananas, marelica, breskva) i vitamina B-kompleksa (banana, jabuka, šljiva, jagoda). Najviše vitamina nalazi se ispod kore voća. Osim vitamina, vrlo važan sastojak voća su i voćne kiseline - limunska, jabučna, vinska koje voću daju ugodan kiselkast okus i prisutne su u voću 3-

4%. Mineralnih tvari, poput soli kalcija, kalija, fosfora, natrija, željeza u voću ima približno 1%. Enzimi u voću imaju ulogu organskih katalizatora u biokemijskim procesima. Oni su uzročnici promjena boje i mirisa pojedinih vrsta voća. Voće je važna sirovina u prehrambenoj industriji za proizvodnju voćnih napitaka, pekmeza, marmelada, džemova, kompota, voćnih jogurta.<sup>[2]</sup>

Voće se razlikuje prema vremenu sazrijevanja (rano ili proljetno voće, ljetno voće i kasno ili jesensko voće), stupnju sazrijevanja (zrelo za branje, zrelo za jelo i zrelo za preradu), namjeni (stolno voće i voće za preradu) i prema podrijetlu proizvodnje (kontinentalno voće koje uspijeva na području kontinentalne i umjerene klime i južno voće, koje uspijeva na području sredozemne i suptropske klime).

U kontinentalno voće ubrajaju se: jabučasto voće (jabuke, kruška, dunja, mušmula), košunjčavo voće (šljive, višnje, trešnje, breskve, marelice), jagodasto voće (vrtne i šumske jagode, kupine, maline, dud), bobičasto voće (grožđe, ribiz, borovnice, brusnice, ružin šipak, aronija), jezgrasto voće (orah, lješnjak, badem, kesten, mak, kikiriki). U južno voće ubrajaju se: agrumi (limun, naranča, mandarina, grejp, smokva, rogač, mogranj, planika, pinjol, kivi), voće s područja sutropske klime (ananas, banana, datulja, kokosov orah, avokado, pistacija, kiwano).<sup>[3]</sup>

### **1.3. Potencimetrija**

Potencimetrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između dviju elektroda (indikatorske i referentne) u elektrokemijskoj ćeliji uz ravnotežne uvjete. Ta razlika potencijala predstavlja signal. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja odnosno teče tako mala struja da ona ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Ukoliko se na elektrodama odvijaju reverzibilne reakcije potencijetrijom možemo odrediti promjenu slobodne entalpije, konstantu ravnoteže kemijskih reakcija, aktivitet odnosno koncentraciju i koeficijent aktiviteta.<sup>[4]</sup>

Potencimetrija se može primjenjivati kod tvari čije se koncentracijsko područje nalazi u rasponu  $10^{-5} - 10^{-1}$  M.

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potencijetra i voltmetra. Potencijetrijska mjerenja provodimo uz upotrebu dviju elektroda: referentne i indikatorske.<sup>[4]</sup>

Standardne (referentne) elektrode su elektrode koje imaju stalan potencijal i koriste se kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode (radne ili indikatorske).

Vrste standardne elektrode:

- Ag/AgCl elektroda
- Standardna vodikova elektroda
- Zasićena kalomelova elektroda

Najčešće korištene referentne elektrode (anode) su: srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) i zasićena kalomelova elektroda (ZKE).<sup>[5]</sup>

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.<sup>[5]</sup>

Razlikujemo direktno i indirektno potenciometrijsko mjerenje. Direktna potenciometrija iz podataka o potencijalu indikatorske elektrode određuje koncentraciju iona u ispitivanoj otopini. Indirektna potenciometrija određuje koncentraciju i predstavlja samo procjenu aktivnosti ili slobodne molarne koncentracije.

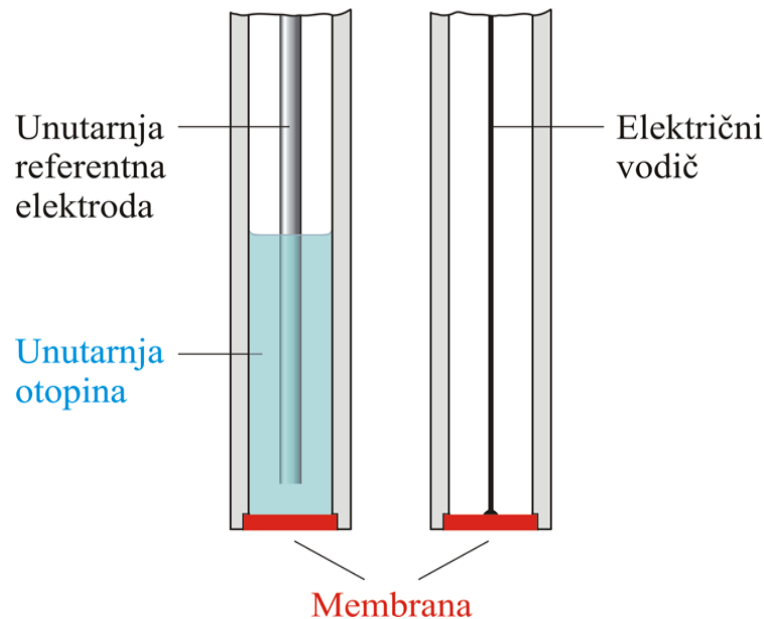
#### **1.4. Ion-selektivne elektrode**

Ion-selektivne elektrode su vrsta kemijskih potenciometrijskih senzora koja služi za selektivno određivanje samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. Za prepoznavanje određivane vrste služi ion- selektivna membrana, koja je najčešće izrađena od stakla ili polimernog materijala i uz referentnu elektrodu omogućuje pretvaranje kemijske reakcije u električni potencijal. Ove elektrode su dokazano vrlo dobre za mjerenje koncentracije hranjivih soli u tlu kao što su: NO<sub>3</sub>, K, Na, Mg i Cl.

Njihove mnogobrojne prednosti u odnosu na druge analitičke senzore: brzi odziv, jednostavna upotreba u analitičkom postupku, laka dostupnost, relativno niska cijena nabave, rad bez utjecaja boje i mutnoće, vrlo široko koncentracijsko područje svrstavaju

ih u jedne od najšire korištenih kemijskih senzora u medicinskim, ekološkim i industrijskim analizama.

ISE su najpraktičnije za analizu onih kemijskih vrsta za koje je potrebna točnost veća od  $\pm 2\%$  u odnosu na koncentraciju. U industrijskim sustavima gdje su temperaturne razlike vrlo izražene postiže se točnost od  $\pm 5\%$  do  $\pm 10\%$ .<sup>[6]</sup>



**Slika 1.** Ion-selektivna elektroda

## 1.5. Podjela ion-selektivnih elektroda

Ion-selektivne elektrode pripadaju skupini membranskih elektroda i dijele se na: *elektrode s kristalnom membranom i elektrode s nekristalnom membranom.*

### 1.5.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom imaju membranu koja sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane.<sup>[6]</sup>

Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani i mogu imati homogene i heterogene membrane.

#### **1.5.1.1. Homogene membrane**

Homogene membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja i homogene smjese spojeva ili mogu biti monokristalne pločice (npr.  $\text{LaF}_3$ ). Često se izrađuju membrane od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane.

Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  i druge ione koji tvore teško topljive sulfide. U vodljivim membranama (onima sa Ag solima) električni se kontakt može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.

#### **1.5.1.2. Heterogene membrane**

Kod heterogenih membrana aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijala najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana).

Heterogene membrane se pripremaju prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode.<sup>[7]</sup>

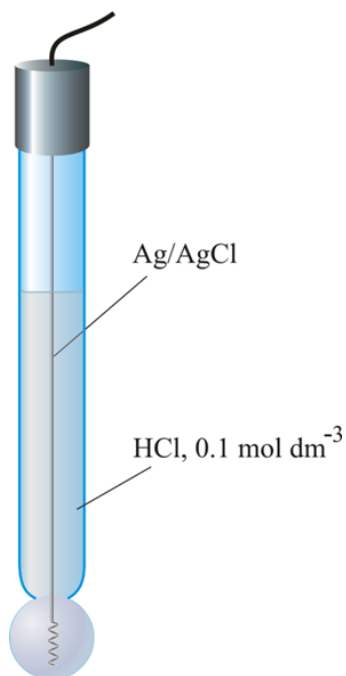
Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopinu iona za koje su selektivne. Membrana je mehanički osjetljivija od homogenih čvrstih membrana i zahtjeva pažljiviji rad.

## 1.5.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene tvari kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).<sup>[7]</sup>

### 1.5.2.1. Elektrode sa staklenom membranom

Staklena membrana je tanki komadić stakla specifičnog kemijskog sastava. Pouzdana je do pH 12, one od litijevog stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena membrana prije mjerenja mora umočiti u vodu. Uranjanjem u vodenu otopinu membrana hidratizira što je popraćeno zamjenom jednovalentnih kationa stakla s protonima iz otopine. Ovaj proces za posljedicu ima pojavu potencijala membrane koji ovisi o konstanti ravnoteže reakcije izmjene. Ovisno o sastavu stakla može se postići selektivnost za monovalentne katione kao što su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , a selektivnost ovih membrana je ovisna o konstanti izmjene iona staklo/otopina i pokretljivosti iona u membrani.<sup>[8]</sup>



Slika 2. Elektroda sa staklenom membranom

### **1.5.2.2. Elektrode sa mobilnim prenosiocem**

Ove elektrode se još nazivaju i elektrode s tekućom membranom, a mogu se svrstati u tri skupine:

- membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom organskom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona
- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom organskom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane. Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa

### **1.5.3. Specijalne ion-selektivne elektrode**

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine.<sup>[8]</sup>

#### **1.5.3.1. Elektrode za plinove**

Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode.<sup>[8]</sup>

#### **1.5.3.2. Enzimske elektrode (biosenzori)**

Princip rada ovih elektroda temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.



## 1.6. Mehanizam rada

Potencijal ion-selektivnih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala kod ISE-a najčešće nastaje na dodirnoj površini elektroda-otopina i posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu membrane.

Potencijal selektivnih elektroda može se uspostaviti i na druge načine. Na dodirnoj površini između dviju elektrolitnih faza različitih sastava može nastati difuzijski potencijal, koji je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju faza.

Membrane nisu dvodimenzionalna sita koja propuštaju samo jednu vrstu iona. To su tijela koja imaju određenu debljinu i zbog toga dolazi do izmjene iona na obje strane membrane između dva elektrolita što za posljedicu ima nastanak razlike potencijala.<sup>[9]</sup>

Nastala razlika potencijala ovisi o broju prelaza iz faze u kojoj im je aktivitet veći u fazu u kojoj im je aktivitet manji. Kada je razlika potencijala tolika da uzrokuje jednake brzine prijelaza iona uspostavlja se dinamička ravnoteža.

Ako pretpostavimo da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika potencijala na membrani pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža iskazuje se sljedećom relacijom:

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

gdje je  $a_j$  – aktivitet aktivnih iona na jednoj strani membrane,

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

$z_j$  – naboj aktivnih iona

$F$  – Faradayeva konstanta

$R$  – opća plinska konstanta

$T$  – temperatura

Prikazujemo ga istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit (na membrani izmjena iona, na kovini redoks-reakcija). Za

membranske elektrode kojima se potencijal mijenja u skladu s gornjom relacijom kaže se da imaju Nernstov odziv.

U idealnom slučaju ISE su selektivne samo za jednu određenu ionsku vrstu. Međutim u praksi ne postoje idealne ISE tako da na njihov potencijal utječu i druge ionske vrste prisutne u otopini. U slučaju kad je omjer interferirajućih iona relativno nizak u odnosu na ione koji se određuju, utjecaj drugih ionskih vrsta može se zanemariti. Mogući su također ekstremni slučajevi kod kojih je ISE više osjetljivija na interferirajuće ione, nego na ione koji se određuju.

Takve elektrode se mogu upotrijebiti samo ako su interferirajući ioni prisutni u tragovima ili ako uopće nisu prisutni. Takvi ioni iz otopine se mogu ukloniti kompleksiranjem ili taloženjem.

Sposobnost ISE-a da razlikuju različite vrste iona u istoj otopini koje određuju izražava se koeficijentom selektivnosti. On opisuje selektivnost elektrode za ion (i) u odnosu na ion (j) i izražava se Nickolsky-Eisenman jednadžbom:

$$E = \text{konst.} \pm 2.303 \frac{RT}{z_j F} \log (a_i + \sum K_{ij}^{Pot} a_j^{z_i/z_j})$$

Ion-selektivne elektrode imaju svoju granicu detekcije. To je koncentracija određivanih iona kod koje elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala. Granica detekcije definirana je sjecištem ekstrapoliranih linearnih pravaca kalibracijske krivulje. U praksi za većinu ISE-a ona iznosi  $10^{-5} - 10^{-6}$  M.<sup>[9]</sup>

## 1.7. Fluoridi

Fluor (F) je poznat u obliku kalcijevog fluorida, kositrenog fluorida, natrijevog monofluorofosfata, natrijevog fluorida. Pripada broju najaktivnijih elemenata halogene skupine, koja također uključuje brom, klor i jod.<sup>[10]</sup>

Fluor je prisutan u gotovo svim tkivima ljudskog tijela, ali najveća koncentracija tvari (gotovo 96%) je u sastavu zuba i kostiju. Nalazi se u goveđem mesu, siru, jajima, maslacu, peršinu, kelju, krumpiru, rotkvicama, bademu, jabukama, naranči, breskvi, kruški. Glavni izvor fluora je voda.<sup>[10]</sup>

Biološka funkcija fluora je najizraženija u kostima i zubima u čijoj mineralizaciji sudjeluje. U kostima pospješuje proces taloženja kalcija koji povećava otpornost tkiva. Osim što fiksira kalcij, fluor sprječava njegovo taloženje u mekim tkivima, primjerice na ligamentima zglobova, čime se mogu izbjeći kalcifikacije tkiva. U zubima sudjeluje u mineralizaciji zubne cakline tijekom razvoja zuba kod djece te ih čini tvrdim i otpornim. U procesu mineralizacije, u kojem se stvara zubna caklina, fluor se pretvara u fluorapatit - mineral koji je puno otporniji na djelovanje kiseline koja se stvara u ustima nakon obroka. Ta kiselina, naime, potiče demineralizaciju cakline jer izaziva raspadanje minerala u njoj, no fluorapatit učinkovito je štiti. U odrasloj dobi fluor pospješuje remineralizaciju cakline koja je stalno izložena agresivnom djelovanju kiseline te smanjuje formiranje plaka blokirajući bakterijski mehanizam koji uzrokuje njegov nastanak.

Fluoridi (F<sup>-</sup>) su mikroelementi, jedni od najsporijih prirodnih minerala prisutni u vodi, tlu, biljkama, prehrambenim namirnicama (voću, povrću, alkoholnim pićima) i kao dodaci u pastama za zube, vodicama za ispiranje usta. Fluoridi povećavaju bioraspoloživost kalcija i smanjuju agresivnost kiselina u usnoj šupljini koja je neophodna za normalnu mineralizaciju kostiju i stvaranje zubne cakline. Neophodno je unijeti 1,5-2,0 mg/dan fluorida za odrasle i 3,5 mg/dan fluorida za djecu.

Fluoride sadrže: šparoge, avokado, klice, mrkva, kumin, cvjetača, krastavci, datulje limunske trave, peršin, repa, maslačak, sjemenke suncokreta, češnjak, špinat, rajčice, zeleno lisnato povrće, orašasti plodovi (posebno bademi), repa, morske alge.<sup>[10]</sup>

Visoka koncentracija fluorida često se može naći u vinu. Izvor fluora u vinu je pesticid (kriolit) koji je korišten za obradu vinograda.

Manjak fluora može dovesti do ozbiljnih problema u ljudskom organizmu, ali postoji i naličje: dugotrajno uzimanje fluora ili uzimanje doza većih od preporučenih može izazvati neke ozbiljne bolesti kao što je dentalna fluoroza. Ta bolest pogađa zubni aparat, i to tijekom faze u kojoj se stvara caklina na trajnim zubima što znači da najčešće oboljevaju djeca između dvije i tri godine, ali mogu oboljeti i djeca sve do osme godine.

Predoziranje fluorom uzrokuje i skeletnu fluorozu, kod koje dolazi do povećane tvrdoće kostiju što uzrokuje bolove u zglobovima, otežane pokrete i hod te ukočenost zglobova. Bolest se može razviti u djetinjstvu i stvarati probleme tijekom cijelog života. Višak fluora može uzrokovati i neurološke probleme, odnosno probleme u funkcioniranju

mozga i središnjeg živčanog sustava. Može izazvati kognitivni deficit, teškoće u koncentraciji i pamćenju, a može biti i neurotoksičan te kod najtežih slučajeva dovesti do paralize.

Znanstvene činjenice o biološkim efektima fluorida:

- fluoridi ometaju sintezu kolagena što dovodi do njegovog razlaganja u kostima, tetivama, mišićima, koži, hrskavičnom tkivu, plućima i bubrezima
- fluoridi stimuliraju stvaranje granula i potrošnju kisika u leukocitima te sprečavaju taj proces kada su leukociti izloženi djelovanju strane supstance u krvi
- fluoridi smanjuju energetske rezerve i sposobnost leukocita da uništavaju strane stranice procesom fagocitoze. Mikromolarne količine fluorida ispod 1 ppm mogu suzbiti sposobnost leukocita da uništavaju patogene mikroorganizme
- fluoridi zbunjuju imunitetni obrambeni sustav i potiču ga da napada tkiva svog vlastitog tijela i povećavaju brzinu rasta tumora kod ljudi koji su podložni raku
- fluorid sprječava stvaranje antitijela u krvi
- fluoridi ometaju rad štitne žlijezde
- fluoridi štetno djeluju na razna tkiva u tijelu čovjeka
- fluoridi pospješuju razvoj raka kostiju
- fluoridi izazivaju preuranjeno starenje kod ljudi
- unos fluora uz pomoć sredstva za ispiranje usta i sprječavanje karijesa kod djece je veoma opasno za njihov biološki razvoj, životni vijek i opće zdravstveno stanje <sup>[11]</sup>

### **1.8. Fluorid – ion selektivna elektroda**

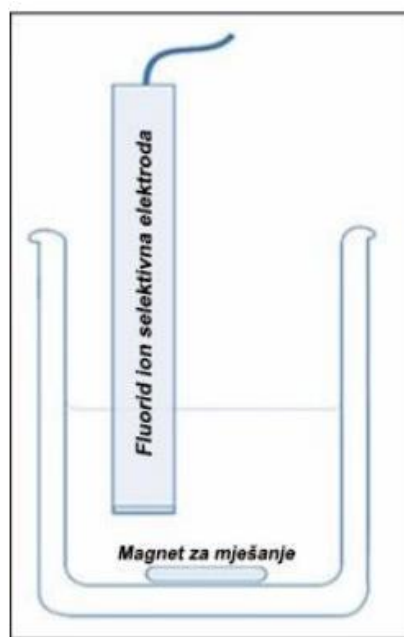
Fluorid-ion selektivna elektroda (FISE) pripada skupini elektroda s membranom u čvrstom stanju koje se međusobno razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar membrane i da ne pokazuju pokretljivost.<sup>[12]</sup>

Tijekom vremena upotrebe elektrodni odziv FISE slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se uočiti već 1 do 6

mjeseci nakon kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjedivanja ili ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt.<sup>[13]</sup>

FISE ima višestruku primjenu:

- Određivanje  $F^-$  iona u anorganskim tvarima dimećoj  $HNO_3$ , fluorsilicijevoj kiselini, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama.
- Određivanje  $F^-$  iona u organskim tvarima
- Određivanje  $F^-$  iona u okolišu: zraku, ispušnim plinovima, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi
- Određivanje  $F^-$  iona u biologiji, medicini i industrijskoj hrani, posebice u uzorcima kao što su: kosti, zubi, serum, urin, pasta za zube, pića...



**Slika 3.** Potenciometrijska ćelija za određivanje fluorida

## 2. PREGLED NOVIJE LITERATURE ZA ODREĐIVANJE FLUORIDA

- Određivanje fluorida u različitim vrstama octa

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentracije fluorida u različitim vrstama octa uzetih iz različitih trgovina na otoku Tenerife. Analiziran je 31 uzorak od kojih 16 crvenih vinskih octa, 10 bijelih vinskih octa i 5 jabučnih octa.

Koncentracija fluorida određena je potenciometrijski fluorid-ion selektivnom elektrodom u uzorcima različitih vrsta octa iz različitih trgovina. pH je određen pomoću pH elektrode visokog alkaliteta sa magnetskom miješalicom. Najmanji sadržaj fluorida nađen je u bijelom vinskom octu iz Logroña čija je koncentracija 0,12mg/L, a najveći sadržaj fluorida u crvenom vinskom octu sherry iz Seville čija je koncentracija 0,97mg/L.

Na temelju rezultata može se zaključiti da se koncentracija fluorida uzimajući u obzir nisku razinu potrošnje octa, nalazi u dozvoljenim granicama ne predstavljajući opasnost za ljudsko zdravlje.<sup>[14]</sup>

- Određivanje fluorida u alkoholnim pićima

Cilj istraživanja bio je utvrditi ulogu alkoholnih pića kao potencijalnog izvora prehrambenog fluorida mjerenjem razine fluora u odabranim alkoholnim pićima dostupnim na poljskom tržištu koja su raznolika u pogledu postotnog sadržaja etanola.

Koncentracije fluorida u pojedinačnim uzorcima određene su potenciometrijski fluorid-ion selektivnom elektrodom. Najviše razine fluorida utvrđene su u najnižim postotnim pićima (manje od 10 % v/v etanola) posebice u vinu i pivi, a najniže razine fluorida utvrđene su u najvišim postotnim pićima, posebice votki (iznad 40 % v/v etanola).

Na temelju rezultata potvrđuje se činjenica da su alkoholna pića značajan izvor fluorida.<sup>[15]</sup>

- Određivanje fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima

Cilj istraživanja bio je izmjeriti koncentracije fluorida u vodovodnoj vodi u sjevernom hrvatskom gradu Čazmi i u komercijalno dostupnim napitcima.

Koncentracija fluorida određena je fluorid-selektivnom elektrodom u uzorcima vode iz vodovoda i komercijalno dostupnih napitaka. Pritom je pH određen ion selektivnom elektrodom za vodik. Sadržaj fluorida u vodovodnoj vodi iznosio je 0,313 mg F/L. Od

komercijalno dostupnih napitaka najveća koncentracija izmjerena je u gaziranoj mineralnoj vodi (0,34 – 1,5 mg F<sup>-</sup>/L) te u ledenim čajevima (0,06 – 0,74 mg F<sup>-</sup>/L). Negazirane vode i sokovi te gazirani sokovi imali su vrlo nizak sadržaj fluorida. U gaziranim napitcima pH je iznosio od 2,36 do 2,68, a u sokovima od 3,68 do 3,64.

Na temelju rezultata može se zaključiti da bi niska koncentracija fluorida u napitcima te kombinacija niskog pH i dodanih šećera mogla imati visoki potencijal.<sup>[16]</sup>

- Određivanje fluorida u organskim i anorganskim vinima

Cilj istraživanja je bio odrediti koncentraciju fluorida u organskim i anorganskim vinima različitih oznaka izvornosti Kanarskih otoka i kopnene Španjolske kako bi se utvrdio doprinos fluorida i toksičnog rizika.

Koncentracije fluorida u analiziranim uzorcima vina određene su potenciometrijski fluorid-ion selektivnom elektrodom metodom standardnog dodavanja. Analizirano je ukupno 53 uzoraka crnih, bijelih, rosé vina, organskih i anorganskih, različitih oznaka izvornosti Kanarskih otoka i kopnene Španjolske.

Koncentracija fluorida u organskim i neorganskim vinima nalazi se u rasponu od 0,03 do 0,70 mg/L.

Na temelju rezultata može se zaključiti da unos fluorida iz vina ne predstavlja rizik za zdravlje kod odraslih osoba.<sup>[17]</sup>

- Procjena koncentracije fluorida u citrusnom i necitrusnom voću koje se konzumira i koje je dostupno u gradu Mathura

Cilj istraživanja je bio procijeniti i odrediti koncentraciju fluorida različitih komercijalno dostupnih citrusnih i necitrusnih plodova u gradu Mathura.

Koncentracije fluorida u analiziranim uzorcima određene su potenciometrijski pomoću ion-elektrodnog analizatora. Analizirano je 15 uzoraka voća od toga 5 citrusnih plodova, a 10 necitrusnih plodova.

Koncentracija fluorida u citrusnim plodovima nalazi se u rasponu od 0,04 (naranča) do 0,08 ppm (rajčica) dok se u necitrusnim plodovima nalazi u rasponu od 0,04 (chikoo) do 0,18 ppm (Guava).

Na temelju rezultata može se zaključiti da nema značajnije razlike između koncentracije fluorida u citrusnim i necitrusnim plodovima te da je fluorid prisutan i u citrusnim i u necitrusnim plodovima.<sup>[18]</sup>

- Sadržaj fluora bezalkoholnih pića, nektara, koncentrata, prirodnih sokova, čaja i infuzija na tržištu u Portugalu

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u bezalkoholnim pićima, nektarima, koncentratima, prirodnim sokovima, čajevima i infuzijama na tržištu u Portugalu.

Koncentracije fluorida u analiziranim uzorcima određene su potenciometrijski ion-selektivnom elektrodom. Analizirano je 183 uzoraka pića.

Najviša koncentracija fluorida pronađena je u bezalkoholnim pićima na bazi ekstrakta i prirodnim sokovima s vrijednostima fluorida od  $0,86 \pm 0,35$ ,  $0,40 \pm 0,24$  i  $0,37 \pm 0,11$  mg/L dok je najniža koncentracija fluorida pronađena u uzorcima infuzije ( $0,12 \pm 0,01$  mg/L), nakon čega slijede čaj i gazirana bezalkoholna pića s koncentracijama fluorida od  $0,16 \pm 0,12$  i  $0,18 \pm 0,07$  mg/L.

Na temelju rezultata može se zaključiti da se vrijednosti koncentracije fluorida u svim analiziranim uzorcima nalaze ispod preporučenog dnevnog unosa fluorida (ADI=  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  tjelesne težine na dan<sup>-1</sup>), stoga pojedinačno sva ta pića ne mogu izazvati toksičnost fluorida kod dječje populacije.<sup>[19]</sup>



### 3. RASPRAVA

Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, ploda biljke vinove loze (lat. *Vitis Vinifera*), ali se može dobiti i od drugog voća. Fluor je prisutan u gotovo svim tkivima ljudskog tijela, ali najveća koncentracija tvari (gotovo 96%) je u sastavu zuba i kostiju. Nalazi se u goveđem mesu, siru, jajima, maslacu, peršinu, kelju, krumpiru, rotkvicama, bademu, jabukama, naranči, breskvi, kruški.

Fluoridni ioni su prisutni u različitim koncentracijama u vinima i voću, a glavni izvor fluora je voda. Biološka funkcija fluora je najizraženija u kostima i zubima u čijoj mineralizaciji sudjeluje. Fluoridi se mogu određivati različitim analitičkim tehnikama i metodama, najjednostavnije određivanje je potenciometrijsko sa fluorid-ion selektivnom elektrodom.

Istraživanja koncentracije fluorida u octu su pokazala da je najmanji sadržaj fluorida prisutan u bijelom vinskom octu iz Logroña čija je koncentracija 0,12 mg/L, a najveći sadržaj fluorida u crvenom vinskom octu sherry iz Seville čija je koncentracija 0,97 mg/L. Srednja koncentracija svih octa, bez obzira na njihovo podrijetlo je  $0,39 \pm 0,17$  mg/L. Octi iz Seville i Córdoba imali su najveće prosječne koncentracije fluorida. Octi iz Logroña i Katalonije imali su najniže koncentracije fluorida. S obzirom na vrstu octa, ista srednja koncentracija fluorida pronađena je za svaku vrstu, a ta je vrijednost iznosila 0,39 mg/L.

Istraživanja koncentracije fluorida u alkoholnim pićima pokazala su da se najviše razine fluorida nalaze u najnižim postotnim pićima (manje od 10 % v/v etanola) posebice u vinu i pivu, a najniže razine fluorida u najvišim postotnim pićima, posebice votki (iznad 40 % v/v etanola). Podaci Ministarstva poljoprivrede SAD-a (USDA) iz 2004. godine pokazuju najnižu razinu fluorida u alkoholima (9 mg/100 g), uključujući votku, rum, džin i viski te više razine fluorida u pivu (44 mg/100 g), zreloom pivu (45 mg/100 g), crnom vinu (105 mg/100 g) te bijelom vinu (202 mg/100 g). Naknadna istraživanja pokazala su da razina fluorida može varirati u jednoj danoj vrsti alkoholnih pića ili čak brendu (ovisno o mjestu proizvodnje).

Istraživanja koncentracije fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima pokazala su da je koncentracija fluorida u negaziranim vodama (0,050 – 0,080 mg F<sup>-</sup>/L) niža nego u vodovodnoj vodi (0,313 mg F<sup>-</sup>/L), a koncentracija u komercijalnim gaziranim mineralnim vodama (0,378 – 1,5 mg F<sup>-</sup>/L) viša nego u vodovodnoj vodi. Rezultati dobiveni analizom negaziranih voda slažu se s rezultatima australskih studija, no ako se

u obzir uzmu rezultati gaziranih mineralnih voda, koncentracije fluorida i razlike među njima nisu zanemarive.

Istraživanja koncentracije fluorida u organskim i anorganskim vinima pokazala su da je koncentracija fluorida organskih i anorganskih vina u rasponu od 0,03 do 0,70 mg/L. Analizirana vina nalaze se u preporučenim granicama koje je odredila Međunarodna organizacija vina. Unos fluora iz vina ne predstavlja rizik za zdravlje odraslih.

Vrlo je malo epidemioloških studija provedenih i povezanih s procjenom fluorida u uzorku voća. Nije primijećena značajnija razlika između koncentracije fluorida u citrusnim i ne citrusnim plodovima. I citrusni i necitrusni plodovi sadrže fluoride. Pronađeno je da Guava ima maksimalni broj fluoridekontenta (0,18 ppm) i među citrusnim i necitrusnim plodovima.

Istraživanja koncentracije fluorida u pićima na tržištu u Portugalu bila je najviša u bezalkoholnim pićima na bazi ekstrakta i prirodnim sokovima s vrijednostima fluorida od  $0,86 \pm 0,35$ ,  $0,40 \pm 0,24$  i  $0,37 \pm 0,11$  mg/L, a najniža koncentracija fluorida pronađena je u uzorcima infuzije ( $0,12 \pm 0,01$  mg/L). Nektari, koncentрати i prirodni sokovi imali su slične koncentracije fluorida od  $0,33 \pm 0,16$ ,  $0,29 \pm 0,12$  i  $0,25 \pm 0,14$  mg/L. Koncentracije fluorida u analiziranim uzorcima doprinose unosima samo ispod prihvatljivog dnevnog unosa (ADI =  $0,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dan tjelesne težine}^{-1}$ ) što ukazuje na to da pojedinačno sva analizirana pića ne mogu izazvati toksičnost fluorida kod dječje populacije.

#### 4. ZAKLJUČAK

Fluoridi u vinima i voću počeli su se određivati tek u novije vrijeme, pa je i mali broj referenci koje se bave ovom problematikom.

Koncentracije fluorida u vinima su u rasponu koncentracija od 0,2 do 3,0 mg/L, a u voću od 0,001 do 0,0044 mg/L.

Potenciometrijska metoda određivanja fluorida ion-selektivnim elektrodama je vrlo brza, jednostavna, jeftina, lako dostupna i selektivna metoda.

Osim potenciometrijski fluoridi se mogu odrediti i ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC) i kolorimetrijskim metodama. Ionska kromatografija (IC) koristi smole za izmjenu aniona kao stacionarnu fazu za razdvajanje fluoridnih iona od drugih vrsta, plinska kromatografija (GC) se koristi za otkrivanje fluorida u tragovima u plazmi i urinu, kromatografija ionske izmjene, tj. anionsko isključivanje kromatografije analizira fluorid u otpadnoj vodi te se koristi za odvajanje slabih organskih kiselina, dok se kolorimetrijske metode koriste za određivanje anorganskog fluorida u vodi.

## 5. LITERATURA

1. *J. Knapić*, Utjecaj ekološkog načina proizvodnje na antioksidacijsku aktivnost i organoleptička svojstva vina, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb (2016)
2. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Vo%C4%87e>
3. <https://definicijahrane.hr/definicija/hrana/voce/>
4. <https://urn.nsk.hr/wn:nbn:hr:139:911411>
5. *N. Donlagić*, Elektroanalitičke metode, Tuzla (2004)
6. *R. Graovac*, Priprava i analitička primjena fosfat ionsko-selektivne elektrode, Diplomski rad, KTF, Split (2002)
7. *D. Carević*, PMF, Zagreb, Diplomski rad (1997)
8. *A. Konjevoda*, Fosfat-ionske selektivne elektrode-pregledni rad, završni rad, KTF Split (2016), 5-6
9. E.M. Enemchukwu, Fabrication and use of new solid state phosphate ion selective electrode for monitoring phosphorylation and dephosphorylation reactions, Doktorski rad, Sveučilište Južna Afrika (2012) 64
10. <https://eatatsalt.com/4240-fluoride-rich-foods.html>
11. <https://www.dnevno.hr/zdravlje/zloglasni-fluor-smrtonosni-otrov-koji-svakodneвно-stavljamo-u-usta-100246/>
12. *M. Vudrag*, Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode, Diplomski rad, Tehnološki fakultet Split (1980)
13. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, **111** (2010), 80-83
14. R. Arturo H, Angel J G, et.al. Potentiometric Determination of Fluoride in Vinegars, Open Acc J of Toxicol, 2018;2(3):555589
15. M. Goschorska, I. Gutowska, I. Baranowska-Bosiacka, M. E. Rać & D. Chlubek, Fluoride Content in Alcoholic Drinks 171 (2016), 468-471
16. D. Mužinić, D. Vrček, A.I. Malčić, J. Matijević, Koncentracija fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima, [www.ascro.hr](http://www.ascro.hr)
17. Paz S, Jaudenes JR, Gutierrez AJ, Rubio C, Hardisson A, et al. (2017) Determination of Fluoride in Organic and Non-Organic wines. Biol Trace Elem Res 178 (1):153-159

18. <http://www.jiaphd.org/article.asp?issn=2319-5932;year=2013;volume=11;issue=4;spage=9;epage=14;aulast=Ingle;type=0>
19. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19440049.2013.785636?journalCode=tfac20>
20. *M. Ghosh, M.R. Dhaneshwar, R.G. Dhaneshwar and B. Ghosh*, Analytical Control of Drug – Type Substances with Membrane Electrodes, *Analyst*, **103** (1978), 768
21. <https://www.povrcevoce.com/fluor/>
22. <http://www.seminarski-rad.co.rs/Poljoprivreda/Proizvodnja-vina.html>
23. [https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni\\_materijali/k\\_vinarstvo\\_2/1a\\_fermentacije\\_stabilizacije.pdf](https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni_materijali/k_vinarstvo_2/1a_fermentacije_stabilizacije.pdf)
24. *O. B. Martínez, C. Díaz, T. M. Borges, E. Díaz, J. P. Pérez*, Concentrations of fluoride in wines from the Canary Islands, *Food additives & contaminants* **15** (1998), 893-897
25. <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnologija-proizvodnje-vina>
26. <http://www.vinogradarstvo.com/preporuke-i-aktualni-savjeti/aktualni-savjeti-vinarstvo/za-one-koji-zele-znati-nesto-vise/419-alkoholno-vrenje-mosta-alkoholna-fermentacija>
27. *Warnakulasuriya S, Harris C, Gelbier S, Keating J, Peters T*, Fluoride content in alcoholic beverages. *Clin Chim Acta* **320** (2002):1–4
28. <http://ijarse.org/images/scripts/201637.pdf>
29. <http://www.juicebenefits.net/nutrients-in-fruits/which-fruit-has-the-most-fluoride>
30. <https://juniperpublishers.com/oajt/pdf/OAJT.MS.ID.555589.pdf>
31. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12011-015-0519-9>
32. [https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=116876](https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=116876)
33. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12011-016-0910-1>
34. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/754476/>
35. *M.S. Frant and J.W. Ross*, Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Science* **154** (1966), 1553-1555
36. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode>
37. [https://www.periodni.com/gallery/glass\\_electrode.png](https://www.periodni.com/gallery/glass_electrode.png)