

Sadržaj fluorida u flaširanim mineralnim vodama Srbije

**Mila Glavaški*, Marijana Ćurčić, Danijela Đukić-Ćosić,
Zorica Plamenac Bulat, Vesna Matović**

Institut za toksikologiju *akademik Danilo Soldatović*,
Farmaceutski fakultet Univerziteta u Beogradu,
Vojvode Stepe 450, Beograd

Kratak sadržaj

Pozitivni efekti fluorida, naročito u suzbijanju karijesa, dobro su poznati (preporučeni sadržaj u pijaćoj vodi iznosi 1 mg/L). Međutim, produženi unos fluorida, u koncentracijama višim od 1,5 mg/L vode može dovesti do neželjenih efekata, koji se ispoljavaju uglavnom na zubima i skeletu.

Obzirom da je voda jedan od najznačajnijih izvora unošenja fluorida, cilj ovog rada je bio određivanje sadržaja fluorida u flaširanim mineralnim vodama Srbije. Analizirano je 20 uzoraka flaširanih mineralnih voda proizvedenih u Srbiji. Sadržaj fluorida je određen elektrohemijski, korišćenjem fluoridne jon-selektivne elektrode.

Koncentracija fluorida je viša od 1 mg/L u 3 od 20 analiziranih flaširanih mineralnih voda - u gaziranoj mineralnoj vodi „Vrnjci“ (1,34 mg/L), i vodama „Heba“ (1,19 mg/L) i „Knjaz Miloš“ (1,15 mg/L). Niži sadržaj detektovan je u mineralnim vodama „Voda voda“ (0,64 mg/L), „Minaqua“ (0,43 mg/L) i „Mivela“ (0,43 mg/L), a u izuzetno niskim koncentracijama, nižim od 0,25 mg/L, fluoridi se nalaze u mineralnim vodama „Aqua Gala“ (0,23 mg/L), „Aqua Bella“ (0,2 mg/L), „Life“ (0,19 mg/L), „Aqua viva“ (0,14 mg/L), „Prolom voda“ (0,12 mg/L), „Vujić voda“ (0,1 mg/L), „Vrnjačko vrelo“ (0,09 mg/L), „Aqua Balkanika“ (0,07 mg/L), „Rosa“-gazirana (0,06 mg/L), „Rosa“-negazirana (0,06 mg/L), „Vrnjci“-negazirana (0,06 mg/L), „Zlatibor“-gazirana (0,04 mg/L) i „Zlatibor“-negazirana (0,04 mg/L).

Dobijeni rezultati ukazuju da gazirana mineralna voda „Vrnjci“, „Heba“ i „Knjaz Miloš“ sadrže fluore u koncentracijama bliskim optimalnim vrednostima, te mogu ispoljiti pozitivan efekat u prevenciji karijesa. Većina ostalih ispitivanih flaširanih voda ima veoma nizak sadržaj fluorida, pa bi osobe koje konzumiraju ovakve vode trebalo da obezbede potreban unos fluorida putem hrane ili preparata fluorida.

Ključne reči: fluore, flaširane mineralne vode Srbije

*Autor za korespodenciju: e-mail: milaglavaski85@yahoo.com

Uvod

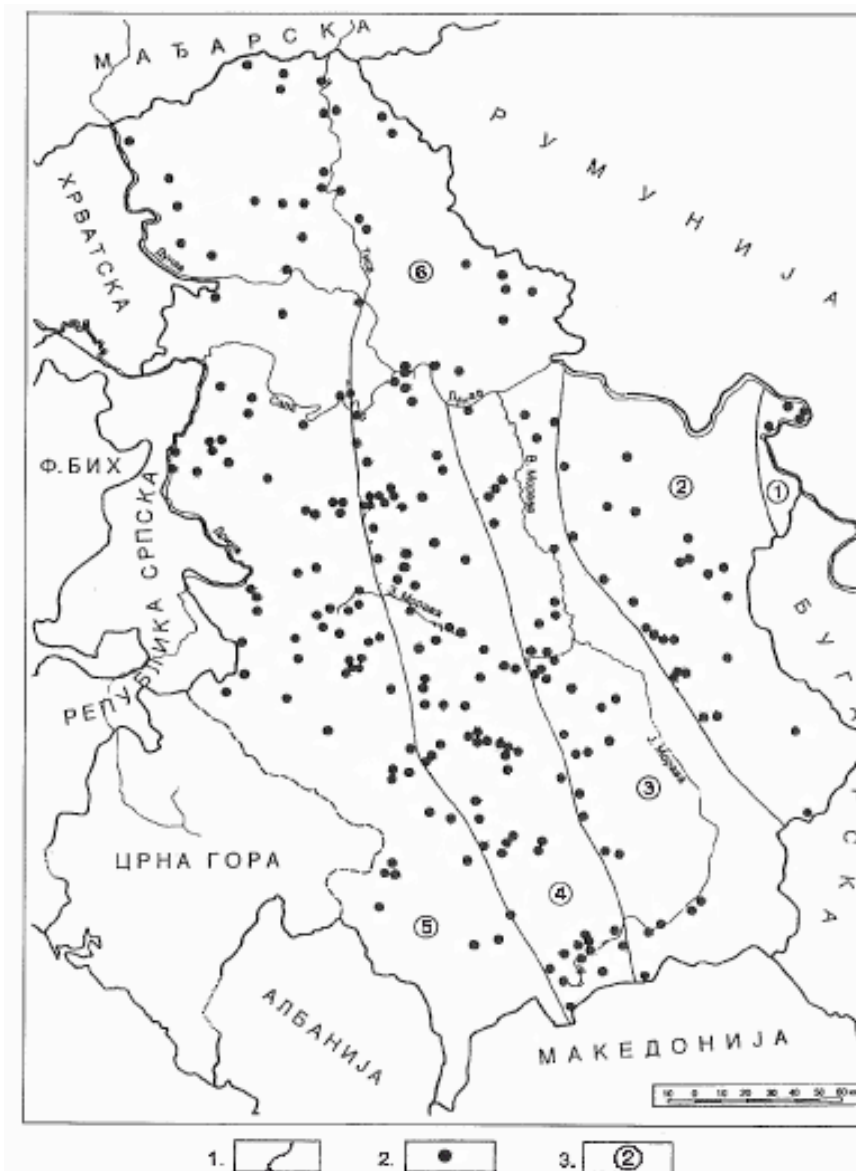
Pod mineralnom vodom, u najširem smislu značenja, se podrazumeva podzemna voda čija je temperatura veća od 20 °C, sadržaj minerala veći od 1 g/L, koja sadrži povećane koncentracije određenih makrokomponentata i mikrokomponentata, povišenu radioaktivnost, slobodne i rastvorene gasove, biološki aktivne supstance itd, i koja po svojim svojstvima predstavlja posebnu klasu podzemnih voda. Međutim, u mineralne vode u užem smislu spadaju vode sa povišenom mineralizacijom i temperaturom ispod 20 °C (1).

Mineralne vode su prvobitno bile od značaja u pogledu njihovog korišćenja kao lekovitih voda iz čega se razvila naučna disciplina balneologija. Kult o lečenju mineralnim vodama je kod nas kulminirao u vreme Vizantije i Rimskog carstva, te i danas u mnogim našim banjama imamo nazive „rimski“ za kupatila, izvore i druge objekte. Skoro da nema poznatijeg ležišta mineralnih voda u Srbiji, a da nisu ostali dokazi o njihovom korišćenju u Rimsko doba (Vrnjačka banja, Mataruška banja, Niška banja, Gamzigradska banja, Sijarinska banja i mnoge druge) (1,2).

Danas su mineralne vode značajne i kao izvor sirovina kao što su ugljen-dioksid, metan, jod, brom, fluor, bakar itd. Takođe, hidrogeotermalna energija termalnih i termomineralnih voda se može koristiti za industrijsku i komunalnu toplifikaciju i u energetske svrhe. Proučavanje određenih tipova mineralnih voda i određenih komponentata njihovog sastava (sadržaj plemenitih gasova, radona itd) ima sve veći značaj za prognozu zemljotresa. I posebni značaj imaju mineralne vode poznate pod imenom kiseljaci, ugljo-kisele vode, koje se koriste kao osvežavajuće, stone vode za piće. Na njihovoj osnovi se razvila industrijska grana za proizvodnju i flaširanje ovih voda. Obično se za piće koriste vode sa malom (1-5 g/L) i srednjom (5-15 g/L) mineralizacijom (1).

Naša zemlja je veoma bogata mineralnim vodama i podeljena je na hidrogeološke reone (2) u kojima mogu da se uoče zakonitosti u formiranju i rasprostranjenosti mineralnih voda (Slika 1). To su, posmatrano od istoka ka zapadu:

1. Reon Dakijskog basena
2. Reon Karpato-Balkanida
3. Reon Srpskog kristalastog jezgra (u kojem izviru mineralne flaširane vode „Rosa”, „Heba” i „Prolom voda”)
4. Šumadijsko-Kopaoničko-kosovski reon (iz kojeg su „Vrnjci”, „Knjaz Miloš”, „Aqua viva” i „Vrnjačko vrelo”)
5. Reon Dinarida zapadne Srbije (kojem pripadaju „Voda voda”, „Gala”, „Raj”, „Mivela”, „Vujić voda” i „Zlatibor”)
6. Reon Panonskog basena (njegovi predstavnici su „Life”, „Minaqua” i „Aqua Bella”).



Legenda:

1-granica reona, 2-pojava mineralnih voda, 3-oznaka regiona

Slika 1. Skica reona na teritoriji Srbije sa pojavama mineralnih voda (2)
Figure 1. Mineral water-regions in Serbia (2)

Hemijski sastav mineralnih voda koje se flaširaju redovno se proverava. Na ambalaži mora postojati deklaracija koja obavezno sadrži datum i rezultate hemijske analize (3,4).

U okviru rutinskih ispitivanja vode koja se koristi za piće, između ostalog i mineralnih voda koje se flaširaju, određuje se sadržaj fluorida. Oni se nalaze u grupi osnovnih hemijskih parametara koji se prate, obzirom na njihov značaj u prevenciji karijesa (već 50-60 godina se koriste kao profilaksa), ali i toksičnost. Pozitivne efekte fluorida u organizmu je opisao Moulton još 1942, iako je tek u skorije vreme IPCS (*International Programme of Chemical Safety*) sproveo detaljnije istraživanje fluorida i njihovih štetnih efektata na zdravlje ljudi (5,6).

Cilj ovoga rada je bio da se odredi sadržaj fluorida u flaširanim mineralnim vodama poreklom iz različitih reona Srbije.

Eksperimentalni deo

1. Uzorci

Ispitano je 20 flaširanih mineralnih voda koje se nalaze na tržištu, a proizvedene su na teritoriji Srbije.

2. Reagensi

1. Natrijum-fluorid p.a (Fluka, Švajcarska).
2. Pufer TISAB (*Total ionic strength adjustment buffer*): U menzuri od 1000 mL rastvori se 57 mL glacijalne sirćetne kiseline, 58 g natrijum-hlorida i 300 mg natrijum-citrata u 500 mL vode. Dobijeni rastvor se neutrališe rastvorom natrijum-hidroksida koncentracije 5 mol/L uz hlađenje, dok se ne postigne pH između 5 i 5,5. Pufer se zatim razblaži destilovanom vodom do 1000 mL.

3. Oprema

1. Kombinovana jon-selektivna fluoridna elektroda- WTW (Weilheim), ISE type 800 – Consort, Belgija.
2. Magnetna mešalica - Tehnica-Železniki MM-510.
3. pH-metar - Iskra MA 5735.
4. Ultrazvučno kupatilo- Iskra UZ 10R.
5. Tehnička vaga - Ohaus, USA, sa tačnošću $\pm 0,01$ g.

4. Metoda određivanja i uslovi određivanja

Određivanje fluorida u uzorcima vode je vršeno uz korišćenje kombinovane fluoridne jon-selektivne elektrode na sobnoj temperaturi. Iz svake flaširane mineralne vode je analizirano po 3 uzorka.

Mineralne vode koje su gazirane ili sadrže bikarbonatne jone, zbog interferencije mehurića koje formiraju u metodi sa jon-selektivnom elektrodom prethodno su degazirane u ultrazvučnom kupatilu:

- negazirane vode koje sadrže bikarbonatne jone 15 minuta,
- gazirane vode koje ne sadrže bikarbonatne jone 5 minuta,
- gazirane vode koje sadrže bikarbonatne jone 30-40 minuta.

Izrada kalibracione krive

I – Osnovni rastvor F^- : 0,1 mol/L (4,199 g NaF, prethodno osušenog 2 h na 100 °C, se rastvori u destilovanoj vodi i dopuni do 1 L).

II – Radni standardni rastvor F^- : 10 mmol/L

III – Merni standardni rastvori F^- : 20, 40, 60, 80 i 100 $\mu\text{mol/l}$.

Merni standardni rastvori F^- se razblaže puferom TISAB pH 5-5,5 u odnosu 1:1 u polietilenskoj posudi. Elektroda se uroni u rastvor, na pH-metru podesi temperatura i očita potencijal (mV), posle 3 min i svakog sledećeg minuta do konstantnog potencijala, uz stalno mešanje magnetnom mešalicom.

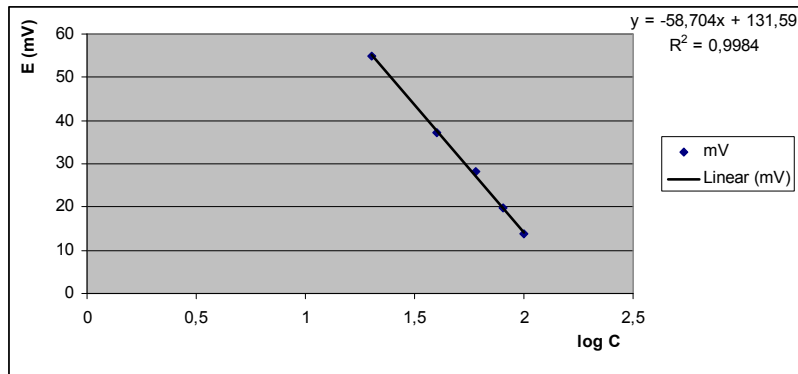
Analiza uzorka

Uzorak vode se pomeša sa puferom TISAB u odnosu 1:1 u polietilenskoj posudi i očita potencijal istim postupkom kao i kod izrade kalibracione krive.

Validacija metode

Linearnost je ispitana za koncentracije: 20, 40, 60, 80 i 100 $\mu\text{mol/L}$ i korišćenjem programa Microsoft Office Excel 2003 izračunata regresiona jednačina prave: $y = -58,704x + 131,59$, $R^2 = 0,9984$ (Slika 2).

Limit detekcije (LoD) je 2,268 $\mu\text{mol/L}$ a limit kvantifikacije (LoQ) 2,289 $\mu\text{mol/L}$. Dobijene su visoke „recovery“ vrednosti: 99,32 % za dodatnu koncentraciju 20 $\mu\text{mol/L}$, 91,05 % za 60 $\mu\text{mol/L}$ i 96,10 % za 100 $\mu\text{mol/L}$.



Slika 2. Kalibraciona kriva
Figure 2. Calibration curve

Rezultati i diskusija

Rezultati merenja fluorida u 20 razliĉitih flaširanih mineralnih voda Srbije prikazani su u **Tabeli I**.

Kao što je prikazano u **Tabeli I**, gazirane vode „Vrnjci“, „Heba“ i „Knjaz Miloš“ sadrže fluorida u koncentracijama bliskim optimalnim, te mogu ispoljiti pozitivan efekat u prevenciji karijesa, a ne mogu da izazovu štetne efekte ni pri upotrebi tokom dužeg niza godina. „Voda voda“, „Minaqua“ i „Mivela“ imaju nešto niže koncentracije fluorida od optimalnih, ali su one ipak zadovoljavajuće. Ostale ispitivane mineralne flaširane vode imaju veoma nizak sadržaj fluorida.

Dobijeni rezultati su u skladu sa našim očekivanjima i činjenicom da podzemne vode Srbije a samim tim i mineralne vode ovog regiona sadrže niske koncentracije fluorida. Poznato je da su podzemne i površinske vode pa i vode za piće određenih područja sveta, posebno Indije, Kine i Afrike bogate fluoridima, te mogu biti uzročnici hroničnog trovanja opšte populacije tzv. endemske fluoroze (7-10). Ukupan broj ljudi koji je pod rizikom od hroničnog trovanja nije poznat ali se procenjuje da bi mogao iznositi i na desetine miliona (11).

Fluoridi imaju malu terapijsku širinu (12). Duža upotreba vode za piće koja sadrži više od 1,5 mg/L fluorida izaziva dentalnu fluorozu, a potom i skeletnu fluorozu (10). Uklanjanje fluorida iz vode je veoma skup i komplikovan proces pa je najbolje rešenje pronalaženje alternativnog izvora vode koji ima niže koncentracije fluorida (13).

Tabela I Srednje vrednosti koncentracija fluorida u uzorcima mineralnih voda, poređane od najviše ka najnižoj

Mineralna voda	Sadržaj fluorida (mg/L)
"Vrnjci"-gazirana	1,34
"Heba"	1,19
"Knjaz Miloš"	1,15
"Voda Voda"	0,64
"Minaqua"	0,43
"Mivela"	0,43
"Aqua Gala"	0,23
"Aqua Bella"	0,2
"Life"	0,19
"Aqua viva"	0,14
"Prolom voda"	0,12
"Vujić voda"	0,1
"Vrnjačko vrelo"	0,09
"Aqua Balkanika"	0,07
"Rosa"-gazirana	0,06
"Rosa"-negazirana	0,06
"Vrnjci"-negazirana	0,06
"Zlatibor"-gazirana	0,04
"Zlatibor"-negazirana	0,04

Međutim, imajući u vidu profilaktičku ulogu fluorida u nastanku karijesa značajan problem sa aspekta zdravlja opšte populacije predstavlja i nedovoljan unos fluorida, što se može očekivati u područjima konzumiranja voda siromašnih fluoridima. Posebno treba istaći značaj optimalnog unosa fluorida u procesu rasta tj. formiranja zubne gleđi.

Procesom jonske izmene fluoridni joni zamenjuju hidroksilne i bikarbonatne, ugrađuju se u kristalnu rešetku apatita, formirajući fluoroapatit koji je stabilniji od apatita. Fluoridi se u periodu rasta inkorporiraju u strukturu zubne gleđi i zuba, pa se zaštita protiv karijesa stiče u detinjstvu, a traje doživotno (12,14). Niske doze fluorida, manje od 0,1 mg/L povezane su sa snažnim propadanjem zuba, mada tome doprinosi i malnutricija. Utvrđeno je da

je incidenca karijesa u direktnoj vezi sa sadržajem fluorida u vodi za piće, te se pri vrednostima od oko 1mg/L karijes ređe javlja, naročito kod dece (10), i utvrđeno je da stanovništvo ima zdrave zube pri unošenju optimalnih vrednosti fluorida (1 i 1,5 mg/L) (14).

Može se zaključiti da bi trebalo vršiti fluorisanje pijaćih voda deficitarnih fluoridima. Zemlja pobornik fluorisanja je SAD (15), a neko vreme je sprovedeno i u našim gradovima- u Užicu, Kruševcu, Pančevu, Arilju, Požegi, Čacku, Lučanima i Gornjem Milanovcu (16).

Iako se fluoridi unose u organizam prvenstveno putem vode za piće, ne postoji životna namirnica koja ne sadrži fluoride bar u tragovima, a u najvećim količinama se nalaze u morskoj ribi i u nekim vrstama čaja (7,10). Pregled sadržaja fluorida u namirnicama različitih regiona je dat u **Tabeli II**. Fluoridi se takođe mogu uneti udisanjem (naročito visoke koncentracije se javljaju u okolini fabrika aluminijuma, stakla i čelika, pri proizvodnji fosfatnih fertilizera, crepa, cigala i keramike i pri sagorevanju uglja) (7,9). Da bi se dobila realna slika ukupnog unosa fluorida neophodno je za određeno područje tj. datu populaciju izvršiti procenu rizika unosa fluorida i tek potom odrediti mere zdravstvene zaštite u cilju optimalnog unosa ovog značajnog elementa.

Tabela II Sadržaj fluorida u namirnicama (10)

Table II Fluoride content in food (10)

Namirnice	Koncentracija fluorida (mg/kg i mg/L za tečnosti)	Zemlje porekla namirnica
Mleko i mlečni proizvodi	0.01-0.8	Kanada, Nemačka i Mađarska
Meso	0.01-1.2	Kanada, Nemačka i Mađarska
Riba	0.06-4.57	Kanada i SAD
Supe	0.41-0.84	Kanada
Povrće	0.01-1.34	Kanada, Kina, Nemačka i Mađarska
Voće i voćni sokovi	0.01-2.8	Kanada, SAD, Nemačka i Mađarska
Masti i ulja	0.05-0.13	Kanada
Šećeri i slatkiši	0.01-0.31	Kanada i Mađarska
Pića	0.21-0.96	Kanada
Čaj	0.005-371	Kanada, Kina, Mađarska, Hong Kong i Nemačka

Zaključak

Mineralne vode Srbije su siromašne fluoridima, te bi osobe koje ih redovno konzumiraju trebalo da obezbede dodatan unos fluorida putem hrane ili preparata koji sadrže fluoride.

Literatura

1. Filipović B, Dimitrijević N. Mineralne vode, Beograd: Rudarsko-geološki fakultet, 1991: 4-88.
2. Filipović B. Mineralne, termalne i termomineralne vode Srbije, Beograd: Rudarsko-geološki fakultet, 2003: 15-165.
3. Riznić D. Marketing mineralnih voda, Beograd: Novi put, 1996: 65-66.
4. World Health Organisation. Guideline for Drinking-water Quality Health criteria and other supporting information, 2nd ed. WHO, Geneva, 1997.
5. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ 42/98: 7-10.
6. Lennon M, Whelton H, O'Mullane D, Ekstrand J. Fluoride. In: Cotruvo J, Grandjean A. eds. Nutrients in Drinking Water. WHO, Geneva, 2005: 8-182.
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride and fluorine, 2003.
8. Singh B, Gaur S, Garg VK. Fluoride in drinking water and human urine in Southern Haryana, India. J Hazard Mater 2007; 144: 147-151.
9. World Health Organisation. Fluorides, Environmental Health Criteria 227, International Programme on Chemical Safety. Geneva, 2002.
10. Fawell J, Bailey K, Chilton J, Dahi E, Fewtrell L, Magara Y. Fluoride in Drinking-water, WHO titles with IWA Publishing, 2006: 6-32.
11. Thompson T, Fawell J, Kunikane S, Jackson D, Appleyard S, Callan P et al. Clinical safety of drinking-water: Assessing priorities for risk management, WHO titles with IWA Publishing, 2007: 104-116.
12. Nedeljković-Tomić M. Prilog toksikološkom i biohemijskom problemu fluorida-doktorska disertacija, Zavod sa toksikološku hemiju Farmaceutskog fakulteta, 1975: 3-23.
13. World Health Organisation. Fluorides and Oral Health, Report of WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use, WHO, Geneva, 1994.
14. Savić Ž, Savić B, Mujan M. Fluorisanje vode za piće, zakonom priznata, a u praksi vodovoda nedovoljno prihvaćena tehnologija, Zbornik radova Međunarodne konferencije „Kvalitet voda“, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Čačak, 1994: 240-241.
15. Knežić L. Fluoridi u prirodnim vodama, Zbornik radova Međunarodne konferencije „Kvalitet voda“, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Čačak, 1994: 246
16. Gajić M. Fluoridi u preventivnoj stomatologiji, Beograd: Nauka, 2002: 4-143.

Fluoride content in bottled mineral waters of Serbia

Mila Glavaški, Marijana Ćurčić, Danijela Đukić-Ćosić,
Zorica Plamenac Bulat, Vesna Matović

Institute of Toxicology *Academic Danilo Soldatović*,
Faculty of Pharmacy, University of Belgrade,
Vojvode Stepe 450, Belgrade

Summary

The beneficial effects of fluoride, especially in reducing dental caries, are well known (recommended value 1mg/L of drinking water). However, prolonged intake of fluoride levels exceeding 1,5 mg/L can cause detrimental effects, mostly on teeth and skeleton. Since water is one of the principal sources of fluoride intake, the objective of this study was to determine fluoride content in bottled mineral waters of Serbia.

20 samples of different bottled mineral waters produced in Serbia were analysed. Fluoride levels were determined electrochemically, using fluoride-selective electrode, after mixing with TISAB buffer in ratio 1:1.

In 3 of 20 samples of bottled mineral waters fluoride levels exceeded 1 mg/L – carbonated mineral water „Vrnjci“ (1,34 mg/L), „Heba“ (1,19 mg/L) and „Knjaz Miloš“ (1,15 mg/L). Lower fluoride content was detected in „Voda Voda“ (0,64 mg/L), „Minaqua“ (0,43 mg/L) and „Mivela“ (0,43 mg/L). Other analyzed mineral waters contained very low fluoride concentration, lower than 0,25 mg/L; "Aqua Gala" (0,23 mg/L), "Aqua Bella" (0,2 mg/L), "Life" (0,19 mg/L), "Aqua viva" (0,14 mg/L), "Prolom voda" (0,12 mg/L), "Vujić voda" (0,1 mg/L), "Vrnjačko vrelo" (0,09 mg/L), "Aqua Balkanika" (0,07 mg/L), "Rosa"-carbonated (0,06 mg/L), "Rosa"-non-carbonated (0,06 mg/L), "Vrnjci"-non-carbonated (0,06 mg/L), "Zlatibor"-carbonated (0,04 mg/L) and "Zlatibor"-non-carbonated (0,04 mg/L).

These results show that carbonated mineral water „Vrnjci“, „Heba“ and „Knjaz Miloš“ contain fluoride in concentrations similar to recommended value, so they can induce beneficial effects in reducing dental caries. Most of other analysed bottled waters contain very low fluoride concentrations, indicating that the consumers of those waters need additional fluoride intake via food or fluoride preparations.

Key words: fluoride, bottled mineral waters in Serbia
