

Potraviny jako zdroj fluoru ve výživě

Jitka Michálková

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav potravinářského inženýrství

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka MICHÁLKOVÁ**
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Potraviny jako zdroj fluoru ve výživě.**

Zásady pro vypracování:

- Základní charakteristika fluoru.
- Zdroje fluoru.
- Fluor v lidském organismu.
- Fluoridace.
- Analytické stanovení fluoru.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] REMY, H. Anorganická chemie, SNTL, Praha 1971.

[2] ZÝKA, J. Analytická příručka, SNTL, Praha 1972.

[3] BRÁZDA, O. Fluoridy a zubní kaz, SPN Praha 1989.

[4] HORÁKOVÁ, M. -- LISCHKE, P. Chemické a fyzikální metody analýzy vod, SNTL, Praha 1986.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

Ústav potravinářského inženýrství

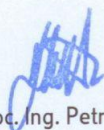
Datum zadání bakalářské práce:

18. února 2009

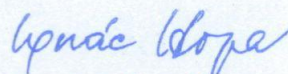
Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2009

Ve Zlíně dne 31. května 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem této práce je analyzovat a popsat problematiku obsahu fluoru ve výživě člověka. Na jedné straně se práce zabývá nedostatečným množstvím fluoru v potravě a možnostmi jeho přidávání do jednotlivých potravin, tzv. fluoridací, na straně druhé však stojí závažnější a mnohem nebezpečnější problém, který spočívá v nadměrném množství fluoru a jeho sloučenin v potravinách rostlinného i živočišného původu a následném ukládání v lidském organismu. Jsou zde popsány jednak příznaky a důsledky nízkého příjmu fluoru, ale i možné poškození organismu důsledkem dlouhodobých vysokých dávek tohoto prvku nebo jeho sloučenin. Poslední část práce se zabývá analytickými metodami stanovením fluoru nejen v potravinách, ale i v krvi a moči.

Klíčová slova: Fluor, fluoridace, nedostatečný příjem, nadměrný příjem, rezidua, fluoróza, osteoporóza, ISE, ICP-MS.

ABSTRACT

The aim of this work is to analyse and describe the problem of fluorine content in the diet of humans. On the one hand, the work deals with the lack of amount of fluorine in the diet and the availability of its addition to each of the food, the fluorination. On the other hand, however, is more serious and more dangerous problem, which lies in the excessive amount of fluorine and its compounds in foods of plant and animal origin and subsequent deposition in the human body. The symptoms and consequences of low intake of fluorine are described, but also the possibility of damage of the body be the result of long-term high doses of this element or its compounds. The last part of the work deals with analytical methods for fluorine determination of not only food but also in blood and urine.

Keywords: Fluorine, fluorination, inadequate intake, excessive intake, the residue, fluorosis, osteoporosis, ISE, ICP-MS.

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Miroslavu Fišerovi, CSc. za odborné vedení a veškerou pomoc, kterou mi poskytl při zpracování této práce.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....
Jitka Michálková

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 FLUOR	10
1.1 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI A VÝSKYT FLUORU	10
1.2 FLUOR V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	10
1.3 BIOLOGICKÝ VÝZNAM FLUORU	11
2 OBSAH FLUORU V POTRAVINÁCH	13
2.1 ČAJ	13
2.1.1 Výzkum v USA	15
2.2 PITNÁ VODA	16
2.2.1 Alternativní metody fluoridace	17
2.3 MLÉKO	18
2.4 FLUORIDACE KUCHYŇSKÉ SOLI.....	18
2.5 MOŘSKÉ RYBY A PLODY	19
2.5.1 Nebezpečné látky	19
3 FLUOR V LIDSKÉM ORGANIZMU	21
3.1 TOXICKÉ ÚČINKY FLUORU A JEHO SLOUČENIN	21
3.1.1 Některé poznatky epidemiologických studií o toxicitě fluoru	21
3.1.2 Poznatky laboratorních studií o mechanismu působení komplexních sloučenin fluoru na molekulární a buněčné úrovni	22
3.1.2.1 Symptomy intoxikace fluorohlinitanovými komplexy	23
3.1.3 Polyfluorované perzistentní kontaminanty v potravních řetězcích.....	23
3.1.3.1 Výskyt PFOS v potravinách.....	24
3.1.4 Stanovisko EFSA k fluoridům	26
3.2 KOSTNÍ FLUORÓZA, OSTEOPORÓZA.....	27
3.3 ÚLOHA FLUORIDŮ V PREVENCI ZUBNÍHO KAZU.....	28
3.4 FLUORIDY V DĚTSKÉM ORGANIZMU.....	29
4 MOŽNOSTI STANOVENÍ FLUORU	30
4.1 STANOVENÍ FLUORIDŮ IONTOVĚ – SELEKTIVNÍ ELEKTRODOU (ISE)	30
4.1.1 Základní vlastnosti iontově-selektivních elektrod.....	32
4.1.2 Požadavky pro měření s ISE	34
4.1.3 Metody potenciometrických stanovení s ISE	34
4.2 STANOVENÍ FLUORU VE VODĚ.....	35
4.2.1 Stanovení stopových množství celkového fluoru ve vodě s využitím spalovací iontové chromatografie fluóru.....	37
4.2.2 Stanovení fluoru ve vodě použitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (HP-ICP-MS)	38

4.3	STANOVENÍ FLUORIDOVÝCH IONTŮ ATOMOVOU EMISNÍ SPEKTROMETRIÍ S WOLFRAMOVOU SPALOVACÍ PÍČKOU (TBF)	38
4.4	FLUOR V MOČI	38
4.5	FLUOR V KRVI	39
ZÁVĚR		40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		42
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		45
SEZNAM OBRÁZKŮ		46
SEZNAM TABULEK.....		47

ÚVOD

Fluor se nachází jak v živočišných, tak v rostlinných zdrojích v jednotkách a desítkách μg a ve stovkách g. Je pravidelnou složkou naší stravy. V organismu člověka se hlavně vyskytuje v kostech a zubech. Fluor je pro naše tělo sice nutný, ale i velmi nebezpečný. Jeho nedostatek způsobuje zdravotní problémy, ale jeho přebytek škodí snad ještě více. Nejdůležitějším zdrojem fluoru, v negativním i pozitivním směru, je pitná voda. Voda s méně než 0,5 mg fluoru na litr má fluoru málo, obsah 1 až 1,5 mg/l je odpovídající množství zdravotním limitům, ale vyšší obsah je už značně škodlivý. Nejbohatším zdrojem fluoru ve stravě jsou lístky a větvičky čaje, a to 11,5 – 45 mg/kg. Jedna sklenice čaje (po 5 minutách vyluhování) obsahuje asi 0,2 mg fluoru, proto odborníci doporučují nepít často a příliš černý čaj. V mase je fluoru zhruba 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dále bohaté na fluor jsou mořské ryby, které se konzumují i s kostmi.

Fluor se z potravy v zažívacím ústrojí dobře a rychle vstřebává, účinnost resorpce se pohybuje mezi 85 – 98 %. Nadměrný pravidelný denní vysoký příjem (20 – 80 mg za den) fluoru by mohl poškodit naše zuby, může dojít až k vývoji pruhů na zubech – k fluoróze, nebo k poškození ledvin a nervového systému. Při přebytku fluoru se jeho soli akumulují v kostech, dochází ke vzniku osteosklerózy, což je nadměrné zvápnění, změna růstu, zbytnění a tuhnutí kloubů, kostní výrůstky. Velké dávky fluoru vylučují hořčík z krve, tím mobilizují vápník z kostí, takže je odvápnují a způsobují řídnutí kostí. Nedostatek fluoru způsobuje menší vzrůst, ztrátu vlasů a poruchy ve vývoji zubů.

V průmyslových oblastech je přebytek fluoru běžný, přičemž fluor z rostlin (organicky vázaný) je mnohem toxičtější než fluor z vody a ze vzduchu (anorganicky vázaný). Podávání fluoru je vždy potřeba pečlivě zvážit. Právě v průmyslových oblastech bývá přebytek fluoru až padesátinásobný, přesto se dětem podává ještě zubní pasta s fluorem. Tato problematika týkající se nadměrného příjmu fluoru nejen u dětí bývá často diskutována odborníky z mnoha zemí. Dalo by se říct, že nejdůležitější výzkumy probíhají v USA, kde jsou prováděny experimenty s dlouhodobým vysokým příjmem fluoridů u lidí i zvířat. Také jsou zde prováděny pravidelné analýzy mořských živočichů, protože právě v nich se často vyskytují kritická množství fluoridů a jejich reziduí. Samozřejmě nejen USA se tímto tématem zabývá, vysoký příjem fluoridů je problémem celého světa, a proto četné a významné výzkumy probíhají i v evropských zemích, například v Norsku. I tady se jedná především o výzkum mořských živočichů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FLUOR

1.1 Charakteristické vlastnosti a výskyt fluoru

Fluor je nekovový prvek, značně toxický, za běžné (laboratorní) teploty zelenožlutý plyn. Chemicky je mimořádně reaktivní a vyznačuje se nejvyšší elektronegativitou ze všech prvků periodické soustavy. Je nejlehčím prvkem z řady halogenů. V historii se ho lidé pokoušeli velmi dlouho získat, ale kvůli jeho vysoké reaktivitě se to podařilo teprve roku 1886 Henrimu Moissanovi elektrolýzou chlazené směsi KHF_2 v HF . Za výrobu fluoru získal Nobelovu cenu. [19]

Fluor se na zemi vyskytuje pouze ve sloučeninách a to v nevelkém množství. Nejvýznamnější minerály fluoru jsou kalcit CaF_2 a fluorapatit, které se používají k jeho výrobě. Fluor se vyrábí elektrolýzou roztoku KHF_2 v HF . Díky extrémní reaktivitě se fluor spotřebovává ihned na místě výroby, kvůli problémům s jeho skladováním. [19]

Ze sloučenin fluoru se nejvíce využívá kyselina fluorovodíková, jako základní průmyslová chemikálie, kryolit, který se používá na snížení teploty tání bauxitu při výrobě hliníku a fluorid uranový, který slouží k rozdělení izotopů uranu pro použití v jaderných elektrárnách. Fluor se dále využívá na výrobu teflonu a dalších syntetických organických polymerů. Fluor patří také k biogenním prvkům. Vyskytuje se v kostech a zubech. [19]

1.2 Fluor v životním prostředí

Uhlovodíky, v nichž jsou atomy vodíku kompletně nahrazeny atomy halogenů, se vyznačují mimořádnou chemickou stabilitou a nejsou prakticky vůbec toxické. Výroba organických sloučenin fluoru se velmi rychle začala rozvíjet na začátku 20. století. [19]

Freony, jsou organické sloučeniny, které vždy obsahují nejméně 2 atomy fluoru a dva další atomy jiného halogenu (nejčastěji chloru) - nejznámější je dichlordifluormethan CCl_2F_2 . Tyto halogenohlovodíky dosáhly v posledních několika desetiletích masového uplatnění především v těchto oborech: chladírenská technika, výroba pěnových hmot, hnací náplň do sprejů. Dnes se však z ekologických důvodů produkce freonů celosvětově snižuje, případně byla zcela zastavena. [19]

Po dlouhou dobu se předpokládalo, že netečnost freonů jsou zárukou jejich bezpečnosti i při masové výrobě. Teprve v 70. letech 20. století vědci upozornili na jejich možný negativní vliv na ozonovou vrstvu zemské atmosféry. V 80. letech 20. století bylo prokázáno, že molekuly freonů, které se tepelnou difuzí postupně dostávají do horních vrstev atmosféry, reagují velmi ochotně s přítomným ozonem O_3 za tvorby obyčejné molekuly kyslíku O_2 . Jedna molekula freonu přitom může zlikvidovat až několik tisíc molekul ozonu. [19]

Ozonová vrstva je přitom nezbytná pro existenci pozemského života, protože chrání zemský povrch před dopadem vysoce energetických fotonů ultrafialového záření ze Slunce. Její oslabování, především v oblasti zemských pólů, dávají vědci do souvislosti především s masovým využitím freonů v minulých 30 až 40 letech. [19]

V současné době proto probíhá intenzivní výzkum s cílem nahradit většinu freonů jinými látkami. Především hnací náplně tlakových rozstříkovačů (sprejů) se dnes již prakticky plně obejdou bez freonů. V chladírenské technice, která využívá uzavřený cyklus oběhu chladicího média, jsou úniky do atmosféry podstatně nižší. Přesto se i zde hledají jiné, alternativní látky nebo se alespoň využívají takové typy freonů, které mají na ozonovou vrstvu co nejmenší vliv. [19]

1.3 Biologický význam fluoru

Přestože fluor není klasickým biogenním prvkem, je známo, že jeho příjem je žádoucí především pro vývoj zdravých zubů. Některé zubní pasty proto mají záměrně zvýšený obsah sloučenin fluoru (fluorid sodný, aminofluoridy, fluorofosforečnany). Přípustné množství fluoru je 1 mg/l, při koncentraci 2 - 3 mg/l na zubech vznikají hnědé skvrny. Při jednorázovém požití 150 mg fluoridu sodného NaF může dojít k nevolnosti, zvracení, průjmů a akutní bolesti břicha. Po požití vápenatých iontů (např. mléka, ve kterém jsou přítomny) tyto problémy velmi rychle mizí. Dále stimuluje fyziologické pochody (zprostředkuje vazbu fosforečnanu vápenatého v tkáních). [19]

Kromě toho byly činěny pokusy o umělé zvyšování obsahu fluoru v pitné vodě (tzv. fluorování vody) s poměrně diskutabilními výsledky. Fluoridový anion je protoplasmatický jed, zasahující do funkce enzymů, neurotoxický a váže ionty vápníku a při zvýšeném množství způsobuje fluorózu kostí a zubů (bílé, žluté, černé skvrny na zubech). Především americké university před 40 lety prokázaly přínos fluoru v ionizovaném stavu, dnes se téměř výhrad-

ně používá prevence lokální (výplachy a laky, pečetění fisur). Vznikající fluorhydroxyapatit (pentahydrát) vytváří pro agresivní prostředí dutiny ústní prostředek, jak zabránit působení organických kyselin na sklovinu (fluorhydroxyapatit je po dekarboxylaci disociován na fluorid). Rozpustnost sloučeniny je 10^3 krát nižší. Ke stejné prevenci patří i zubní pasty s fluoridy (aminofluoridy užívá jediný výrobce na světě, všechny ostatní fluorid sodný).

[19]

2 OBSAH FLUORU V POTRAVINÁCH

Tabulka 1. Obsah fluoridů v některých potravinách a nápojích. [23]

Voda ve fluoridovaných oblastech	0,70 – 1,20 mg/l
Coca cola	0,82 – 0,98 mg/l
Sprite	0,73 mg/l
Grapefruitový džus	6,80 mg/l
Zelený čaj	71,11 – 180 mg/kg
Černý čaj	30 – 441 mg/kg
Špenát	0,2 – 70 mg/kg
Sardinky v konzervě	61 mg/kg
Hovězí maso bez kostí	14 – 42 mg/kg
Želatina	130 – 160 mg/kg
Mateřské mléko	0,02 – 0,17 mg/l

Do poloviny 20. století nebyl fluor vyráběn průmyslově a bylo známo jen několik jeho sloučenin. Množství fluoru ve vodě a potravinách bylo velmi malé. Po skončení II. světové války došlo k prudkému rozvoji chemie fluoru. Tento náhlý rozvoj byl podporován hlavně vojenským průmyslem. Fluor se začal používat v technologii výroby obohaceného uranu, potřebného pro výrobu atomových zbraní i na výrobu uranového paliva do jaderných elektráren, na výrobu freonů pro chladicí náplně do chladniček a pro hnací plyny používané při výrobě sprejů. Fluor se dostává s minerálními hnojivy také do půdy a odtud i do rostlinných a živočišných produktů. [14]

V posledním období se ukazuje, že některé potraviny obsahují takové množství fluoru, které je v porovnání se situací před 50 lety značně překvapivé. Značně vysoký obsah fluoridů byl nalezen například v čaji, vysoké množství fluoridů obsahují také například Coca-Cola, nebo grapefruitové džusy. [14]

2.1 Čaj

Čaj obsahuje velmi vysoké množství fluoridů. Obsah fluoridů v čajovém extraktu je mnohem vyšší, než je maximální povolené množství v pitné vodě.

V čajových lístcích se hromadí více fluoridů (ze znečištěných půd a z ovzduší), než v jakékoliv jiné potravinářsky využívané rostlině. Obsah fluoridů v čaji dramaticky vzrostl za posledních 20 let. [7]

Zatímco v roce 1976 belgická analýza ukázala obsah 50 až 125 mg/kg fluoridů u 15 druhů čaje, polská studie v roce 1995 ukázala obsah fluoridů ve výši až 340 mg/kg u 16 odrůd černého čaje. A hlavní kanadské studie zveřejněné v roce 1995 podaly zprávy o průměrném obsahu fluoridů v čaji 4,57 mg/kg do roku 1980. Je dobře známo, že z čaje se fluoridy vstřebávají do těla podobně jako fluoridy v pitné vodě. [7]

Ve snaze správně pochopit vztah dávky a koncentrace, je třeba si uvědomit, že přípustné množství fluoridů bylo stanoveno na 1 mg/l. Celkový příjem byl odhadován pouze asi na 1 mg/den v oblastech s fluorizovanou vodou. Myslelo se, že fluoridace dodávek vody na 1 mg/l by nepřekročila tento příjem za předpokladu, že by lidé pili 4 sklenice vody denně. Nicméně průměrný současný celkový příjem fluoridů se blíží 8 mg/den.

Celkový příjem ze všech zdrojů by neměl mít jakýkoliv nepříznivý účinek na zdraví.

Skutečnost, že se fluoridy hromadí v těle, je důvodem, proč se stanovilo MCL (Maximum Contaminant Level – maximální přípustné množství) pro obsah fluoridů ve vodě. Zvýšený obsah fluoridů v těle je důvodem vzniku onemocnění kosterní fluorózy. [7]

Hodnota MLC byla stanovena na 4 mg/l fluoridů, za předpokladu, že v těle si člověk ponechá polovinu tohoto množství (2 mg). [7]

Většina prodejců a výrobců prodávající zelený čaj uvádí, že vysoký obsah fluoridů je dobrý pro prevenci před zubním kazem. Některé studie, však prokazují nepříznivý vliv vysokých dávek fluoru, na druhém straně však také existují studie o příznivých účincích fluoru při dodržování doporučených limitů. [7]

Tabulka 2. Koncentrace fluoridů v čajích v závislosti na délce vyluhování. [12]

Druh čaje	Výrobce	Koncentrace F ⁻ [mg/l]			
		1 min	3 min	5 min	10 min
ORIENT – směs čaje	Balírny obchodu Praha	1,05	1,17	1,20	1,26
ZLATÝ ČAJ		1,10	1,32	1,55	1,48
JEMNICKÝ ČAJ	JEMČA a.s., Jemnice	1,15	1,41	1,55	1,58
RUBÍN – směs čaje	JEMČA a.s., Jemnice	1,45	1,70	1,86	1,82
PICKWICK – broskvový čaj	Balírny DOUWE- - EGBERTS a.s., Praha	2,63	2,82	3,31	3,46

2.1.1 Výzkum v USA

V rámci šetření bolestí páteře u žen středního věku, pijících značné dávky ledového čaje bylo zjištěno, že některé běžné směsi čajů mohou obsahovat až 6,5 mg/l fluoridů. Maximální bezpečná dávka fluoridů pro pitnou vodu je v USA 4 mg/l, pro balenou vodu a nápoje byla stanovena maximální hodnota 2,4 mg/l. [8]

Výsledky nejnovějšího amerického výzkumu, provedeného odborníky z Washington University School of Medicine, St. Louis, naznačují, že některé druhy instantních nápojů na bázi čajů obsahují fluoridy ve škodlivých množstvích. Bylo zjištěno, že některé běžné směsi čajů obsahují až 6,5 mg/kg fluoridů. Maximální bezpečná dávka fluoridů pro pitnou vodu je v USA stanovena Úřadem pro ochranu životního prostředí (EPA) na hranici 4 mg/l, pro balenou vodu a nápoje je americkým Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv (FDA) stanovena maximální hodnota 2,4 mg/l. Spojitost mezi jejich stavem a konzumací velkých množství ledového čaje byla konstatována poté, co byla v jejich moči zjištěna vysoká hladina fluoridu. Tyto ženy podle vlastního vyjádření denně vypily 3,7 až 7,5 l silného instantního čaje. Následná analýza výrobků s instantním čajem odebraných v potravinářských obchodech potvrdila, že zdrojem fluoridů v moči těchto žen byl skutečně čaj. Odborníci doporučují další výzkumy zaměřené na hladinu fluoridů v čaji vzhledem k tomu, že čajovník (*Camellia Sinensis*) je rostlina známá tím, že absorbuje fluoridy z vody a z půdy.

Výsledky šetření byly zveřejněny v lednovém čísle časopisu The American Journal of Medicine. [8]

2.2 Pitná voda

ČSSR měla svou politiku fluoridace pitné vody až do roku 1989. Byla vyvinuta zařízení pro fluoridaci vody ve městech střední velikosti. Fluoridace vody byla započata v Táboře roku 1958 a její úspěšnost byla porovnávána se srovnatelným městem bez fluoridace, Pískem. Po vyhodnocení této studie a prokázání antikariézní účinnosti fluoru byla následně zavedena v dalších městech. V Brně začala fluoridace v roce 1960, v Praze 1962. Dalších deset menších měst následovalo v letech 1963 – 1965. V následujícím období profitovala z fluoridace pitné vody více než třetina populace. V místech bez fluoridace (většina venkova) byl doporučen příjem ve formě fluoridových tablet. [11]

Dnes pije fluorizovanou vodu asi 10% obyvatel zásobovaných vodou z vodní sítě a to zhruba ve 30 lokalitách. Fluorovou prevencí u nás řídí Fluorová komise Ministerstva zdravotnictví. Tato komise spolupracuje ještě se zubními lékaři, dětskými hygieniky, endokrinology aj. [9]

Různé výzkumy, jež vyšetřovaly skupiny 12 a 13letých dětí, ukázaly, že pokud tyto děti žijí již od narození pod vlivem fluoridované vody, vyskytuje se u nich méně anomálií postranních řezáků. U těchto vyšetřených dětí byl také prokázán příznivý vliv fluoridované vody na postranní řady zubů. [10]

Fluoridy jsou obsaženy ve všech vodách. V mořské vodě je obsaženo 1,2 až 1,5 mg/l, v některých francouzských minerálních vodách: St Yorre 8,9 mg/l, Sail les Bain 6,5 mg/l, Vichi Celestin 6,1 mg/l. Existují spodní vody s velmi vysokým obsahem fluoridů - asi 25 mg/l, v Tanzanii až 95 mg/l a Keni 2 800 mg/l. Mattoni obsahuje 0,55–1,8 mg/l (v současné době neuváděno), Ondrášovka 1,08 mg/l, Dobrá voda 0,46 mg/l, Vincentka 2,54 mg/l.

V současné době podle směrnice 2003/40 v EU platí, že pokud voda obsahuje fluoridu více než 1,5 mg/l, musí být uvedeno varování před nadměrnou konzumací dětmi. V ČR je tento požadavek zapracován do vyhlášky 275/2004 Sb. o balených vodách. Pro pitnou vodu v ČR platí podle vyhlášky 252/2004 Sb. také limit 1,5 mg/l.

Obsah fluoridů v pitné vodě konzumované dětmi od 1 do 8 let by neměl překročit 1 mg/l. Pokud má voda vysoký obsah fluoridů (25 mg/l), nemělo by dítě vypít denně více než 200 ml. Pokud má voda kolem 1 mg fluoridů/l, nehrozí ani u malých dětí nebezpečí, že by byla překročena limitní hodnota. [13]

2.2.1 Alternativní metody fluoridace

Jelikož není z technických důvodů možné zásobovat všechna místa fluoridovanou pitnou vodou, studují se různé náhradní metody, jako je použití fluoridových tablet, kosmetických přípravků s obsahem fluoridů, fortifikace potravin atd. [10]

1. Fluoridové tablety

Tato metoda je považována za nejpoužívanější. Její výhodou je, že umožňuje individuální dávkování podle věku dítěte. Tyto tablety jsou bez chuti a je možné je podávat rozpuštěné na lžičce (toho se využívá zejména u malých dětí), nebo se nechají rozplynout v ústech.

V ČR byla celostátní distribuce tablet zavedena v roce 1968. K dosažení co největšího účinku tablet je nutné, aby tyto tablety byly dětem podávány ihned po narození. Na všech místech, kde není fluoridovaná voda by tyto tablety měly být nabídnuty i s informativním letáčkem všem matkám, jež navštěvují dětské poradny. [10]

2. Fluoridované zubní pasty

Koncentrace fluoru se v různých typech past liší. Nejvíce fluoru obsahují tzv. terapeutické zubní pasty. Tyto typy past jsou doporučeny pro mladistvé a dospělé jedince, jejichž zuby se vyznačují vysokou kazivostí. Nedají se však používat dlouhodobě, ale pouze po určitou dobu.

Na našem trhu se fluoridované zubní pasty v malé míře objevily již v 70. letech 20. století, dnes je jejich podíl na trhu asi 95 %.

Fluoridy v zubních pastách (např. fluorid sodný, aminofluorid, monofluorofosforečnan) významně zvyšují koncentraci fluoru ve slině i v měkkém zubním povlaku a bezprostředně se účastní de- a remineralizačních pochodů. Koncentrace fluoridů v zubní pastě se liší podle toho, jakému věku je určena.

Pro dospělé se uvádí jako přípustná koncentrace 1 000 až 1 500 mg/kg, pro děti do 4 – 5 let věku je obsah nižší, tj. 250 – 400 mg/kg a to kvůli opakovanému zjištění, že malé děti pastu občas také polykají. [22]

3. Ústní vody a fluoridované roztoky

Ústní vody s obsahem fluoru se používají pouze jako doplněk zubní hygieny. Jak roztoky, tak laky se používají pouze ve stomatologické ordinaci. Aplikace laků je jednoduchá a umožňuje delší působení na povrchu skloviny. Po aplikaci laku mají děti zakázáno na 12 hodin jíst. [10]

4. Žvýkačky s fluoridy

Fluoridy se místně aplikují ve formě žvýkací gumy s fluoridy. Tato metoda je vhodná zejména pro děti školního a dorostového věku. [10]

2.3 Mléko

Poprvé byla fluoridace mléka zavedena ve Švýcarsku v roce 1962. Dnes je tato relativně nová metoda dostupná v řadě zemí, např. ve Švýcarsku, Anglii, Spojených státech amerických a ve Španělsku. U nás se však fluoridace mléka neprovádí. Fluoridace spočívá v přidávání 100 ml roztoku 2,2 % fluoridu sodného na 1000 l mléka. [22]

2.4 Fluoridace kuchyňské soli

Široký výzkum všech aspektů fluoridace soli byl prováděn v Maďarsku od roku 1966 do roku 1984, ale pokusy o zavedení do praxe měly malý úspěch. Fluoridace soli byla zavedena v Čechách a na Slovensku v polovině devadesátých let. Podíl tuzemské fluoridované soli dosáhl 35 %. [18]

Fluoridace soli jako jedna z preventivních alternativních metod byla diskutována na seminářích preventivní stomatologie, organizovaných ve spolupráci s ČSK a zubními fakultami univerzit. [18]

Produkce fluoridované soli byla zahájena v Olomouci v roce 1994. Od tohoto roku byla také kromě ní na českém trhu i importovaná fluoridovaná sůl z Německa. [18]

2.5 Mořské ryby a plody

Obsah fluoru v mořských rybách je 5 – 15 mg/kg, zejména v sardinkách s kostmi a v lososu.

Při konzumaci mořských ryb nebo plodů je nutné věnovat zvýšenou pozornost obsahu nebezpečných látek, jelikož právě u těchto potravin byla nalezena zvýšená hladina nebezpečného fluorochinolonu, jak je popsáno v následující podkapitole.

2.5.1 Nebezpečné látky

Úřad pro potraviny a léky v USA (US FDA) zadržel importy všech sumců, garnátů, bělic a úhořů z umělých chovů (farem) v Číně. Důvodem bylo to, že tyto produkty opakovaně obsahovaly potenciálně nebezpečná rezidua toxických látek. [23]

Chinolony představují široké spektrum syntetických antibiotik. Většina chinolonů, které se klinicky používají, patří do podskupiny fluorochinolonů, které mají atom fluoru připojen na centrální kruh, obvykle na šestém uhlíku. Bylo prokázáno, že výskyt atomu fluoru na šestém uhlíku není podmínkou antimikrobiální aktivity. [30]

Fluorochinolony mají široké spektrum antimikrobiální aktivity, zasahují do replikace bakteriální DNA. Nicméně existují značné obavy, že mají vliv i na DNA zdravé buňky.

Bezpečnější léky používané k léčbě bakteriálních infekcí, jako jsou peniciliny a cefalosporiny, inhibují biosyntézu buněčné stěny, což způsobuje smrt bakteriální buňky, na rozdíl od rušení replikace DNA, jak je patrné u fluorochinolonů. [30]

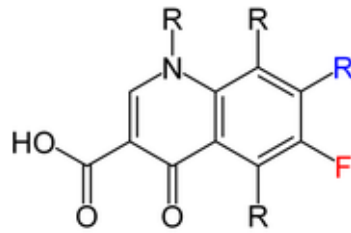
Různé substituce provedené na chinolinu vedly k vývoji mnoha fluorochinolonových léků, které jsou dnes používány. Každá náhrada je však spojena s řadou specifických nežádoucích účinků, jakož i zvýšenou aktivitou proti bakteriálním infekcím. [30]

Ve vzorcích, které FDA (Úřad pro potraviny a léky v USA) odebíral od října 2006 po květen 2007 se opakovaně zjistilo, že potraviny mořského původu produkované na farmách v Číně jsou kontaminované fluorochinolonem. Použití fluorochinolonu u živočichů k potravinářským účelům může vést ke zvýšení rezistence vůči antibiotikům. [30]

Tuto látku není povoleno používat při chovech mořských živočichů k potravinářským účelům. Čínské oficiální úřady oznámily, že používání fluorochinolonů je při akvakultuře v Číně povoleno. [30]

Zjištěné hladiny jsou velmi nízké, avšak při dlouhodobém příjmu hrozí možnosti vytvoření antibiotické rezistence. [23]

fluorochinolon



3 FLUOR V LIDSKÉM ORGANIZMU

3.1 Toxické účinky fluoru a jeho sloučenin

Ještě před dvaceti léty byl obsah fluoru v ekosystémech a v potravním řetězci člověka velmi nízký. V poslední době se však trvale zvyšuje v důsledku používání solí fluoru v průmyslu, v zemědělství i v medicíně.

Fluoridy se používají v prevenci zubního kazu již 50 let. Zatímco oficiální medicína a zdravotnická osvěta deklarují, že výsledky epidemiologických studií přesvědčivě dokumentují účinnost solí fluoru při snižování kazivosti zubů, v poslední době můžeme sledovat na stránkách odborných zahraničních časopisů rozsáhlé diskuze, které se spíše kloní k názoru, že suplementace solemi fluoru není žádoucí a může být lidskému zdraví nebezpečná. I zastánci fluoridových programů jsou v poslední době nuceni připustit, že nadbytek fluoru způsobuje dentální fluorózu, ale toto zjištění bagatelizují tím, že se jedná o pouhý kosmetický defekt. Poznatky z USA a Kanady však přinášejí i další důkazy o toxickém vlivu zvýšeného příjmu fluoridů. Zvyšující se počty kanadských dětí postižených vysokými dávkami fluoru vedly v roce 1997 jejich rodiče k založení nevládní organizace Parents of Fluoride Poisoned Children (PFPC). Tato organizace spolupracuje s lékaři, učiteli, umělci, vědeckými pracovníky, žurnalisty a právníky. Posláním PFPC je upozorňovat na nebezpečí plynoucí z nadměrného zatížení životního prostředí fluoridy, přinášet důkazy o jejich škodlivém účinku na lidské zdraví a dosáhnout zákazu fluoridace pitné vody a přidávání fluoridů či jiných sloučenin fluoru do výrobků používaných zejména dětmi (např. zubní pasty). Organizace PFPC není v tomto boji osamocena, na její stranu se přiklání stále více vědeckých pracovníků a lékařů, kteří se mohli o toxickém účinku fluoru a jeho sloučenin přesvědčit při vlastních výzkumech nebo v klinické praxi. Důkazem toho je i na internetu šířená online petice, obracející se na Světovou zdravotnickou organizaci (WHO) se žádostí, aby prosadila celosvětový zákaz fluoridace pitné vody. [15]

3.1.1 Některé poznatky epidemiologických studií o toxicitě fluoru

V první polovině 20. století byly případy intoxikace fluoridy poměrně vzácné a zpravidla se týkaly pozorování osob, které pracovaly v továrnách na hliník, kde je vysoká koncentrace fluorovodíku v ovzduší. V krvi, moči a ve vlasech těchto osob byl nalezen signifikantně vyšší obsah fluoridů. Tito lidé trpěli ve zvýšené míře psychickými poruchami, ztrátou

paměti, sníženou schopností soustředění, vybavování i psaní. Kromě toho se u nich projeví změny ve struktuře kostí, charakterizované jako osteoskleróza. Jako důsledek vysokých dávek fluoridů byly popsány i různé nespecifické symptomy. Rovněž studie lidí, kteří delší dobu žili v okolí továren, jež uvolňují do okolí fluorovodík, ukazují na snížení mentálních schopností, zhoršení paměti, neschopnosti soustředění a koordinace myšlenek. Intoxikace fluoridovými ionty byla pozorována také u pacientů, kteří byli léčeni hemodialýzou, jestliže byla k dialýze použita fluoridovaná voda. U pacientů došlo k akutnímu zvýšení koncentrace fluoridu v séru a objevily se u nich mnohočetné nespecifické symptomy, poruchy dýchání a v několika případech fatální ventrikulární fibrilace. Zdá se, že rozpětí bezpečných koncentrací pro fluoridy je poměrně úzké. Z epidemiologických studií srovnávajících zdraví obyvatelstva v oblastech s fluoridovanou a nefluoridovanou vodou také vyplývá, že v oblastech s fluoridovanou vodou je o 30 % vyšší výskyt Downova syndromu. Na možnou souvislost mezi tímto syndromem a zvýšeným příjmem fluoridů upozornil již v roce 1959 Rapaport. [15]

3.1.2 Poznatky laboratorních studií o mechanismu působení komplexních sloučenin fluoru na molekulární a buněčné úrovni

Působení fluoridů na aktivitu různých enzymů bylo známé poměrně dlouho, avšak dlouho byl přehlížen fakt, že jejich účinek závisí na přítomnosti stopových množství hliníku. To proto, že hliník je všudypřítomný a je také normální součástí skla, odkud se dostává do roztoků, se kterými se pracuje v laboratoři. Roztoky fluoridů v přítomnosti nízkých koncentrací hliníku vytváří komplexní fluoro-hlinité sloučeniny, jejichž složení je závislé na vzájemném poměru fluoru a hliníku a na pH prostředí. Při fyziologickém pH v roztocích s milimolární koncentrací fluoridů a stopových (mikromolárních) koncentracích iontů hliníku se tvoří zejména tetrafluorohlinitanový aniont (AlF_4^-). Tento aniont je svou velikostí a prostorovým uspořádáním izomorfní s fosfátovým aniontem PO_4^{3-} a je prokázáno, že jej může v některých případech nahradit. Poněvadž přenos fosfátových skupin patří mezi základní biochemické reakce nezbytné pro život každé buňky, může fosfáty zaměňující tetrafluorohlinitanový aniont nepříznivě ovlivňovat řadu důležitých fyziologických funkcí. Bylo prokázáno, že fluorohlinitanové komplexy fungují jako aktivátory mnoha G proteinů, které jsou součástí signálních mechanismů v plazmatické membráně a přenášejí vnější signál do buňky. Fluorohlinitanové komplexy tak mohou napodobovat nebo stimulovat působení mnoha hormonů, neurotransmiterů a růstových faktorů. Aktivace G proteinu je v případě

působení fluorohlinitanových komplexů mnohdy dlouhodobá, a i když může být reverzibilní, přetrvává po celé dny. [15]

Pokusy se zvířaty jednoznačně prokázaly neurotoxicitu fluoridových iontů u krys [14]. Další studie ukázaly, že po přidání malého množství fluoridu do krmení se výrazně zvyšovala neurotoxicita komplexů s hliníkem vyvolávající degenerace mozkových buněk u těchto zvířat. Zatímco hliník jen velmi obtížně proniká z gastrointestinálního traktu do krve a z krve pak přes hematoencefalickou bariéru do mozku, fluoridy usnadňují průnik hliníku ve formě fluorokomplexů přes hematoencefalickou bariéru a patologické změny v mozcích krys jsou podobné patologickým změnám v mozcích pacientů s Alzheimerovou nemocí. [15]

Je zajímavé, že podobně jako hliník, vytváří komplexy s fluorem ještě také berylium (12). Zatímco hliník je však stále považován za relativně bezpečný a neškodný kov a nebezpečí fluorohlinitanových komplexů pro zdraví člověka je podceňováno, komplexy fluoru a berylia byly v roce 1999 zahrnuty do seznamu nebezpečných sloučenin (WHO a odpovědné instituce ministerstva zdravotnictví USA) jako látky s karcinogenním účinkem. [15]

3.1.2.1 *Symptomy intoxikace fluorohlinitanovými komplexy*

V literatuře je popsána velmi pestrá symptomatologie fluoridových intoxikací, ale většina symptomů je natolik obecná, že nemá žádný diagnostický význam. Závažnost a trvání symptomů charakteristických pro syndrom chronické fluoridové intoxikace jsou ovlivněné řadou faktorů, např. složením vody, složením potravy, hygienickými návyky nebo i genetickými faktory. Značný problém spočívá v tom, že velké množství symptomů, které se mohou projevit při otravě fluorem, může mít i jinou příčinu. Význam potom mají laboratorní nálezy zvýšené koncentrace fluoridů v krvi. Při podezření na syndrom chronické intoxikace fluorem proto doporučují odborníci zajistit vyloučení veškerých fluoridovaných nebo fluor obsahujících nápojů a potravin, fluoridovaných zubních past a veškerých zdrojů fluoru z ovzduší, včetně cigaretového kouře. Pokud je příčinou pozorovaných symptomů skutečně fluor, měly by z velké části zmizet v průběhu několika týdnů. [16]

3.1.3 *Polyfluorované perzistentní kontaminanty v potravních řetězcích*

Polyfluoroalkylované sloučeniny (PFAS) je společný název pro skupinu syntetických fluorovaných látek, včetně jejich oligomerů a polymerů. Tato skupina zahrnuje několik set

sloučenin rozdělených do 23 kategorií. Důležitými podskupinami jsou nefluorované organické surfaktanty a fluorované organické polymery. [16]

V komerčních produktech kolísá délka alkylovaného polyfluorovaného řetězce od 4 do 20 atomů uhlíku. Většina dostupných dat se však týká sloučenin s osmi atomy uhlíku. Vzhledem k tomu, že se PFAS v prostředí degradují téměř výhradně na polyfluorooktansulfonát (PFOS) a polyfluorooktanovou kyselinu (PFOA), představují tyto dvě látky nejvýznamnější sloučeniny celé skupiny polyfluorovaných látek. [16]

3.1.3.1 Výskyt PFOS v potravinách

Byla provedena dietární studie za účelem získat první data o přítomnosti polyfluorovaných sloučenin v potravinách, a najít tak potencionální zdroje expozice pro člověka. Do studie byly zahrnuty základní potraviny zakoupené v šesti městech, tři z těchto měst byly vybrány vzhledem k tomu, že se v nich vyrábí nebo komerčně využívají polyfluorované látky. Ostatní tři města byla kontrolní. [16]

Pouze u 12 ze všech testovaných vzorků byly zjištěny hladiny vybraných polyfluorovaných látek na úrovni vyšší než byla mez stanovitelnosti metody. Osm z těchto vzorků pocházelo z měst, u kterých byla předpokládána vyšší zátěž polyfluorovanými látkami. V rámci celého vyšetřovaného souboru vzorků se nálezy pohybovaly v rozmezí od nekvantifikovatelného množství do 0,852 ng/g pro PFOS a od hladin nižších než mez stanovitelnosti do 2,35 ng/g pro PFOA. [16]

Tabulka 3. Hladiny vybraných polyfluorovaných kontaminantů v potravinách [16]

Potravina	Počet vzorků	Zjištěné hladiny PFOS [ng/g]	Zjištěné hladiny PFOA [ng/g]
Kuře	36	< 0,5	< 0,5
Vepřové maso	36	< 0,5	< 0,5
Hot Dog	46	< 0,5	< 0,5
Ryby	44	< 0,5	< 0,5
Zelené fazolky	34	< 0,5	< 0,5 – 0,543
Mléko	36	< 0,5 – 0,852	< 0,5
Jablka	36	< 0,5	< 0,5 – 2,35
Chléb	36	< 0,5	< 0,5 – 0,524
Hovězí maso	36	< 0,5 – 0,857	< 0,5 – 1,09
Slepičí vejce	40	< 0,5	< 0,5

Vzhledem k možnému zdroji expozice potravinami, jsou hladiny PFAS celosvětově sledovány zejména ve sladkovodních a mořských rybách. Nedávné práce uvádějí i nálezy PFOS a PFOA v mateřském mléce, což identifikuje tuto matrici jako vhodný indikátor zátěže populace těmito škodlivinami. Přestože nejvíce publikovaných studií o nálezech PFAS pochází ze Spojených států a Kanady (oblast Velkých jezer), detekované hladiny v Evropě bývají podobné, přičemž PFOS je majoritně detekovaným analytem a jeho hladiny se pohybují v rozmezí jednotek až stovek ng/g matrice. Výjimkou jsou extrémně vysoké nálezy PFOS ve vzorku úhoře (9030 ng/g matrice), které byly nalezeny v průmyslové oblasti Belgie. Tyto nálezy spolu s dostupnými toxikologickými daty ovlivnily chemický průmysl natolik, že v roce 2000 oznámil největší světový producent polyfluorovaných látek, americká společnost 3M, dobrovolné odstavení výrobní linky. Problematikou polyfluorovaných sloučenin, resp. riziky pro konzumenty v důsledku dietární expozice, se v současné době zabývá i pracovní skupina Evropského úřadu pro bezpečnost potravin (European Food Safety Authority). [17]

Tabulka 4. Přehled údajů z vybraných studií zaměřených na hladiny PFOS v mořských živočiších. [16]

Živočich (n = počet vzorků)	Průměrná koncentrace	Data získána pro lokalitu
Ryby (n = 172)	40 ng/g	Belgie, ústí řek do moře
Kapr (n = 10)	120 ng/g	Velká jezera v USA
Ústřice (n = 77)	60 ng/g	USA
Okoun (n = neuvedeno)	3 – 5 ng/g	Švédsko

3.1.4 Stanovisko EFSA k fluoridům

Významné je také vyjádření Evropského výboru pro bezpečnost potravin (EFSA) k fluoridům z roku 2005. Vědecký panel EFSA (European Food Safety Authority) neshledal důvod ke změně nejvyšší tolerované denní dávky fluoridů. Bylo podáno níže uvedené vysvětlení.

Fluorid není esenciální z hlediska růstu a vývoje organismu, ale v množství 0,05 mg/kg hmotnosti denně prospívá zdravému chrupu (chrání sklovinu před působením kyselin a omezuje vznik kyselin z cukrů inhibicí bakteriálního metabolismu cukrů v ústech). Obsah fluoridů v těle není fyziologicky regulován, u dětí je absorbován do kostí asi z 90 %, u dospělých z 50 % a méně, přičemž ostatní je vylučován ledvinami. Nadměrná dávka může mít negativní vliv, protože může dojít k zubní a kosterní fluoróze (zvyšuje se hustota zuboviny a kostí, ale také jejich křehkost a lámavost).

Nejsou tedy známy klinické případy deficitu fluoridů, ale nebezpečí hrozí z jejich nadbytku. Za přiměřenou dávku je podle doporučených hodnot považováno 3,1 až 3,8 mg/den. Panel EFSA považuje za horní denní tolerovatelné množství UL (Upper Limit) 0,08 až 0,12 mg/kg tělesné hmotnosti. U dětí od 1 do 8 let 0,1 mg/kg tělesné hmotnosti odpovídá 1,4 mg (u dětí od 1 do 3 let) resp. 2,2 mg denně (u dětí od 4 do 8 let). Děti ve věku 9 až 14 let mohou přijmout nejvýše 5 mg a nad 15 let 7 mg. Nebyly stanoveny (nejvyšší přípustné limity – upper limits) UL pro kojence, protože příjem z mléka u kojených dětí je 2 – 40 µg/den a nebezpečí nehrozí ani při příjmu 0,25 mg/den. Pro průmyslově vyráběnou kojeneckou výživu doporučuje vědecký výbor pro potraviny SCF nejvýše 0,6 až 0,7 mg/l, což odpovídá 0,1 mg/kg tělesné hmotnosti. V případě sušené kojenecké výživy se obsah zvýší o fluoridy z použité vody (obsah fluoridů ve vodě by neměl překročit 0,7 mg/l). [13]

3.2 Kostní fluoróza, osteoporóza

Osteoporóza je metabolická kostní choroba, která se projevuje řídnutím kostní tkáně. V kostech se vytvářejí póry, dochází k úbytku vápníku a jiných minerálů.

Fluoróza je onemocnění způsobené příjmem vysokých dávek fluoridových solí.

Fluoridové soli patří mezi léky zvyšující novotvorbu kostní hmoty. Fluorid sodný je aktivním stimulatorem aktivity osteoblastů vedoucí k vyšší tvorbě osteoidu (nemineralizované kostní hmoty). Od šedesátých let minulého století představují fluoridy jednu z léčebných možností osteoporózy. Příjem dávek vyšších než 8 mg fluoridů již způsobuje zvýšení remodelace kosti a rentgenologické známky osteosklerózy. Klinické projevy fluorózy se objevují po 10 – 20 letech léčby fluoridy v dávkách mezi 20 – 80 mg/denně. Fluoridy požitě perorálně se z 90 % pasivně absorbují ve dvanáctníku. 50 % absorbovaných fluoridů se zabudovává do kosti, zbytek je vylučován močí. Fluoridové ionty se zabudovávají do kostního hydroxyapatitu (přirozená forma fosforu a vápníku, hlavní složka kostí) a nahrazují zde hydroxylové ionty. Vytvořeným fluorohydroxyapatitem se snižuje rozpustnost kostního minerálu a ten se stává rezistentní proti osteoplastické resorpci. Dochází ke zpomalení osteoresorpce až na polovinu a prodlužuje se období kostní novotvorby, a to až trojnásobně. Takto zpomalená remodelace nakonec vyústí do převahy novotvorby nad osteoresorpcí. Při podávání vysokých dávek fluoridů se tvoří nadměrné množství osteoidu a dochází k poruše mineralizace. Současně se zvyšuje pórovitost kosti i její lomivost. Vysoká koncentrace fluoru způsobuje špatnou mineralizaci kostní matrice. Výrazná porucha mineralizace vede ke zvýšení rizika fraktur. Léčba fluoridy tedy ovlivňuje zejména houbovitou kostní tkáň axiálního skeletu, avšak úbytek periferní kosti nelze touto léčbou zadržet. Stupeň pórovitosti kortikální hmoty zřejmě závisí na dávce a způsobu podání fluoridu. Pokud jsou podávány nižší dávky fluoridů (do 30 mg fluoridu sodného (NaF) denně), je výsledné roční zvýšení kostní hustoty nižší (3 – 5 %), ale počet kompresivních fraktur klesá podle některých studií až na polovinu. Terapie fluoridy sebou nese i řadu dalších nežádoucích účinků. Kromě fluorózy jsou to ve 20 % gastrointestinální obtíže (dráždění žaludeční sliznice, nauzea, zvracení, vředová choroba) a ve 30 % algický syndrom dolních končetin, který postupně vymizí po vysazení léku. Méně častými nežádoucími účinky je vypadávání vlasů, tvorba osteofytů, neuritidy, degenerace CNS, hypalbuminémie. Účinnou a relativně bezpečnou dávkou je 15 – 25 mg elementárního fluoru. Přípravky na bázi NaF obsahují ve 100 mg 45 mg fluoru, fluorofosfát asi 13,2 mg. [18]

Fluoridy nejsou určeny k prevenci osteoporózy. Fluoridy jsou kontraindikovány u aktivní vředové choroby gastroduodena, hepatopatie, nefropatie, gravidity, u dětí do 10 let, osteomalacie a kortikální porózy. Neměly by být podávány u fraktur krčku femuru. Podávání fluoridů musí být doprovázeno adekvátní dávkou vápníku a vitamínu D. V současné době se odborná veřejnost staví k použití fluoridů v léčbě osteoporózy velmi rezervovaně. V některých zemích nejsou fluoridy pro tuto indikaci vůbec registrovány (např. v USA). I česká doporučení pro léčbu osteoporózy z roku 2003 staví fluoridy do role přípravku třetí linie. Pro prevenci a léčbu osteoporózy existuje řada účinných a bezpečných léků, které prokázaly svou účinnost v řadě kvalitních klinických studií. Indikace pro nasazení fluoridů by proto měla být velmi uvážena a svěřena do rukou specializovaného lékaře dobře seznámeného s danou problematikou. [18]

3.3 Úloha fluoridů v prevenci zubního kazu

Prokazování souvislosti mezi požitím fluoridů a jejich vlivem na zubní sklovinu započalo pozorováním McKaye, který v roce 1901 ve Spojených státech amerických v Colorado Springs poprvé popsal zvláštní, do té doby neznámou, poruchu zubní skloviny v podobě hnědých skvrn na první pohled patrných zejména na labiálních plochách horních řezáků. Zveřejnění McKayova pozorování a epidemiologická šetření, která prokázala navzdory poškozené skvrnitě sklovině sníženou kazivost takto postižených zubů, dala podnět ke zkoumání příčiny, která zůstávala neobjasněná téměř po dalších 30 let. Až v roce 1931 byly publikovány práce, které jasně prokázaly vztah mezi výskytem „skvrnitě skloviny“ a obsahem fluoridů v pitné vodě (Churchill a Smith) a začalo intenzivní bádání ve smyslu stanovení optimální koncentrace fluoridů v pitné vodě jako možnosti plošného preventivního opatření proti zubnímu kazu.

Po prořezání zubu se všechny dále uváděné prostředky svým obsahem fluoru významně uplatňují při inhibici demineralizačních procesů a výrazně zkvalitňují remineralizaci. Patří sem fluoridované zubní pasty, ústní vody, gely i laky. Některé gely a zvláště laky jsou určeny pro profesionální aplikaci ve stomatologické ordinaci.

Zvýší-li se přívod fluoridů do organismu na dvojnásobek optimální hodnoty, pak vzniká nebezpečí fluorózy, pro naši populaci to tedy znamená zvýšení nad hodnotu 2 mg F/l vody. [22]

3.4 Fluoridy v dětském organismu

Nejlepším důkazem toho, že zvýšený příjem fluoridu není v časném vývoji novorozenců nezbytný, je fakt, že mateřské mléko má velmi nízkou koncentraci fluoridu (0,005 – 0,01 mg/l) a tato se při fluoridové suplementaci matky zvyšuje jenom zcela nepatrně. Nevysvětlené zůstává i zjištění, že kojenci vylučují močí více fluoridů, než přijímají z mateřského mléka. Rovněž vylučování fluoridů do abiotické tekutiny v posledním trimestru těhotenství se zvyšuje. Zdá se tedy, že příroda vyvinula selektivní mechanismy, které omezují vystavení novorozenců zvýšené zátěži fluoridy. [21]

4 MOŽNOSTI STANOVENÍ FLUORU

Existuje řada metod pro stanovení tohoto prvku, ne všechny jsou ale používány. Fluor lze stanovit pomocí ISE, gravimetrickou a volumetrickou metodou, spektrofotometrickou metodou, aktivační analýzou, polarografickou metodou, a metodami založenými na spektrometrii. [29]

4.1 Stanovení fluoridů iontově–selektivní elektrodou (ISE)

Potenciometrie je elektrochemická metoda, při které se měří rozdíl potenciálů (elektromotorické napětí, ΔE) článku složeného z indikační a referentní elektrody. Potenciál indikační (měrné) elektrody je závislý na aktivitě analytu obsaženého ve zkoumaném roztoku. Potenciál referentní (srovnávací) elektrody je konstantní a nezávislý na složení měřeného roztoku. Napětí mezi oběma elektrodami se měří digitálním voltmetrem s velkou vstupní impedancí při prakticky nulovém proudu. [5]

V praxi se využívají dvě varianty potenciometrie:

a) přímá potenciometrie, při které je koncentrace analytu stanovena přímo z hodnoty měřeného napětí. V tomto případě jde o metodu srovnávací, neboť stanovení je prováděno na základě kalibrační závislosti, kdy je porovnáváno napětí článku změřené v analyzovaném roztoku s napětím článku změřeném za shodných podmínek v roztocích o známé koncentraci analytu.

b) potenciometrická titrace, kdy je ze závislosti rovnovážného napětí článku na množství přidaného odměrného roztoku zjištěn konečný bod titrace, přičemž obsah analytu je stanoven ze spotřeby odměrného roztoku. [5]

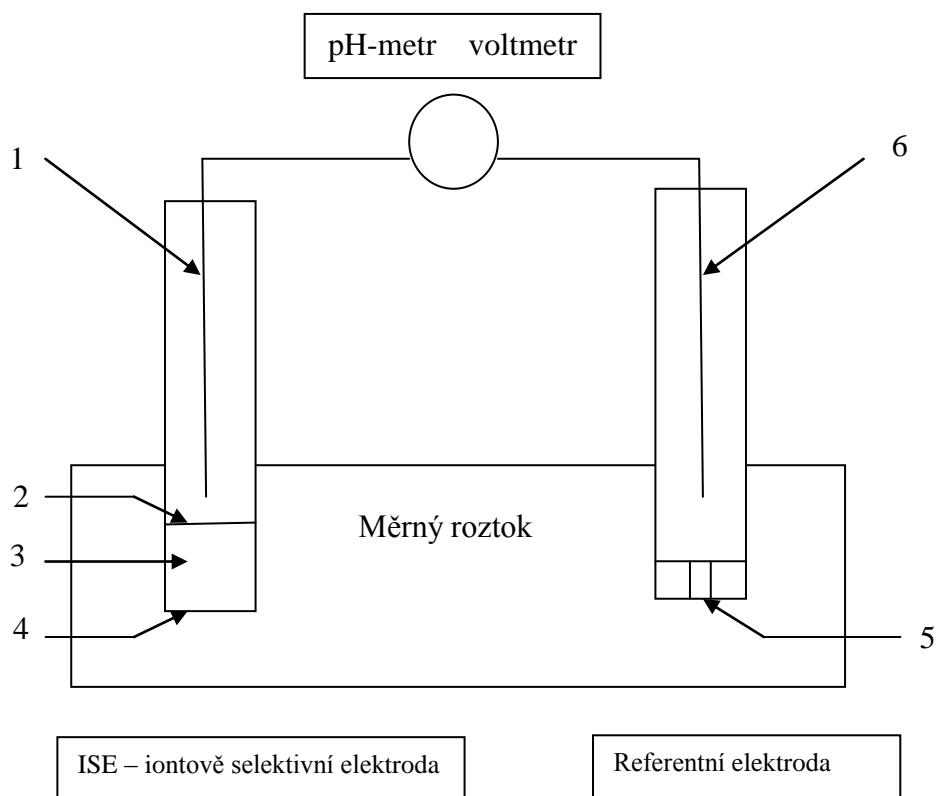
Při potenciometrii se nejvíce používají membránové iontově–selektivní elektrody (ISE), přičemž membrána musí být jednak ve vodě nerozpustná a jednak musí být selektivní na určitý ion. Typickými představiteli membránových ISE jsou skleněná elektroda (selektivní na H^+ ionty) či fluoridová elektroda (selektivní na F^- ionty). Fluoridová ISE se skládá z vnitřní referentní argentochloridové elektrody (Ag/AgCl), vnitřního roztoku (NaF + KCl) a vlastní membrány. Membrána je tvořena monokrystalem fluoridu lanthanitého (LaF_3) s příměsí fluoridu europia (EuF_2). Membrána odděluje vnější (měřený) a vnitřní roztok. Zabudováním EuF_2 do krystalové mřížky LaF_3 vznikají volná místa po chybějícím

fluoridovém aniontu, která mohou být zaplňována právě sousedními fluoridovými anionty. Důsledkem tohoto jevu je membrána výrazně selektivní k fluoridovému aniontu a zároveň také dochází ke zvýšení elektrické vodivosti této membrány. Referenční elektrody jsou obvykle buď kalomelová ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$) nebo argentschloridová (Ag/AgCl) elektroda.

Při přímém potenciometrickém stanovení fluoridů se měří elektromotorické napětí článku (ΔE), tvořeného fluoridovou ISE a externí referenční kalomelovou elektrodou.

Potenciál ISE většinou nezávisí pouze na koncentraci jednoho druhu iontů, např. fluoridů, ale na jeho hodnotě se podílí i další ionty (interferenty), které jsou přítomny v analyzovaném roztoku. [5]

Potenciometrické stanovení fluoridů se provádí v prostředí roztoku TISAB („Total Ionic Strength Adjustment Buffer“). TISAB udržuje konstantní iontovou sílu, upravuje pH na konstantní hodnotu v rozmezí 5 až 6 (čímž eliminuje vliv interferentních iontů OH^- a maskuje ionty, které tvoří s fluoridy komplexy (Fe^{3+} , Al^{3+} a další). [5]



Obrázek 1. Schéma měřícího článku: 1. Stříbrný drátek pokrytý chloridem stříbrným v nasyceném roztoku KCl (referenční elektroda), 2. Rozhraní srovnávací roztok / membrána, 3. PVC membrána obsahující roztok ionoforu v organickém rozpouštědle, 4. Rozhraní membrána/měřený roztok, 5. Rozhraní měřený roztok / referenční elektroda 2 (diafragmafrita), 6. Stříbrný drátek pokrytý chloridem stříbrným v nasyceném roztoku KCl (referenční elektroda 2). [20]

4.1.1 Základní vlastnosti iontově-selektivních elektrod

Pro získání základních vlastností ISE se proměřuje elektromotorické napětí článku (membránová ISE s referenční elektrodou) na logaritmu koncentrace dané látky. Kalibrační křivka se měří od nejnižší koncentrace směrem k nejvyšší koncentraci iontu. Měření se opakují, dokud odezva není reprodukovatelná pro jednotlivé koncentrace. Před měřením se indikační membránová elektroda aktivuje po určitou dobu namáčením v roztoku, na který je selektivní. [5]

1) Rychlost odezvy (τ_{95}) je doba potřebná k dosažení 95 % ustálené hodnoty potenciálu. Vzhledem k driftu potenciálu ISE je nezbytné odečítat potenciál po určitém časovém intervalu namísto čekání na jeho úplné ustálení, které může být „nekonečné“, a elektrodový pár (ISE s referenční elektrodou) rekalibrovat. Při nízkých koncentracích může potenciál

dosáhnout stabilizovaných hodnot za více než 5 minut. Naproti tomu při vysokých koncentracích ustálení potenciálu může trvat několik sekund až pár minut. [5]

2) Směrnice ISE je změna potenciálu vztažená na jednotkovou změnu koncentrace (zpravidla jeden řád koncentrace) v lineárním úseku kalibrační křivky. Směrnice pro jednomocné ionty ($z = \pm 1$) má teoretickou hodnotu $\pm 59,2$ mV na koncentrační dekádu a pro dvojmocné ionty ($z = \pm 2$) je $\pm 29,6$ mV na koncentrační dekádu. Kladné znaménko platí pro kationty, kdy se zvětšením koncentrace daného iontu dojde k nárůstu potenciálu ISE. Záporné znaménko platí naopak při aniontové odezvě, kdy s růstem koncentrace iontu dochází k poklesu potenciálu ISE. [5]

3) Koncentrační rozsah je lineární oblast závislosti potenciálu ISE na logaritmu koncentrace příslušného iontu, který se pohybuje zpravidla v rozmezí několika řádů koncentrací. Odchytky od nelineárního chování (nelineární část kalibračního grafu) jsou způsobeny tím, že při velkých koncentracích analytu se již nedaří roztokem indiferentního elektrolytu udržet konstantní iontovou sílu analyzovaného roztoku; a při velmi malých koncentracích analytu se projevují některé specifické děje na rozhraní membrána-roztok, např. adsorpce na povrchu membrány nebo její rozpouštění. Fluoridová ISE je použitelná v rozmezí koncentrací od 10^{-5} do 10^{-1} mol/l. [5]

4) Praktický detekční limit je definován pomocí průsečíku dvou extrapolovaných lineárních větví kalibrační křivky příslušné elektrody. [5]

5) Hystereze (paměťový efekt) elektrody je sledována při přechodu od koncentrovanějších roztoků ke zředěnějším. Tento jev souvisí s adsorpčními a desorpčními procesy a lze jej potlačit účinným mícháním roztoku, vyloučením následných měření v roztocích s velkými rozdíly v koncentraci stanovovaného iontu, regenerací elektrodového páru. [5]

6) Selektivita se vyjadřuje pomocí dekadického logaritmu koeficientu selektivity. Záporná hodnota znamená, že elektroda poskytuje slabší signál na interferent než na primární analyt - fluoridy. Naopak kladná hodnota indikuje, že elektroda reaguje na interferent lépe než na analyt a je tedy pro měření nepoužitelná. Čím nižší (zápornější) je hodnota, tím interferent méně vadí vlastnímu potenciometrickému měření. Znalost koeficientů selektivity je pro praktické použití ISE velice důležitá. Koeficienty selektivity různých typů ISE používaných pro stanovení téhož iontu se mohou výrazně lišit. Pro určitou aplikaci je

proto nutné vybírat ISE nejen podle druhu stanovovaného iontu, ale podle jejího konstrukčního typu. [5]

4.1.2 Požadavky pro měření s ISE

1) Regenerace: Pro získání reprodukovatelných výsledků měření se ISE musí před potenciometrickým měřením regenerovat. Regenerace se obvykle provádí ponořením elektrod do regeneračního roztoku, jehož složení se co nejvíce podobá složení kalibračních roztoků (zejména pH, iontová síla a přítomnost interferentů). Nejjednodušší regenerace je založena na ponoření elektrod do promíchávaného roztoku tlumiče, například 0,01 mol/l TISAB v případě fluoridové elektrody. [5]

Vždy před zahájením kalibrace nebo před měřením vzorku je třeba elektrodový pár zregenerovat.

2) Míchání: Při potenciometrickém stanovení je výhodné měřit v míchaných roztocích, protože celkovou dobu odezvy elektrody určuje tloušťka hydrodynamické vrstvy na elektrodovém povrchu. Při míchání se tloušťka hydrodynamické vrstvy u elektrody zmenšuje, odezva elektrody se zrychluje a reprodukovatelnost výsledků se zlepšuje. Důležité je, aby rychlost pohybu roztoku a geometrie pracovního prostoru byly konstantní. [5]

4.1.3 Metody potenciometrických stanovení s ISE

Metoda kalibrační křivky je obecně vhodná, pokud se stanovuje obsah iontů v jednoduché matici (pitná či minerální voda). Složení vzorků a standardních roztoků musí být co nejpodobnější (zejména pH, iontová síla a přítomnost interferentů), má-li být stanovení provedeno s přijatelnou správností. Přesnost stanovení není obecně příliš vysoká. Při přesnosti měření potenciálu (± 1 mV) při laboratorní teplotě je relativní chyba stanovení ± 4 % pro jednomocné a ± 8 % pro dvojmocné ionty.

Je žádoucí, aby koncentrace sledovaného iontu ve vzorcích ležela v lineární části kalibrační křivky.

Metoda standardního přídatku je vhodnější pro stanovení koncentrace iontů ve složitější matici (suspenze zubní pasty, ve vodě). Hlavní výhodou je, že se celé měření provádí za přítomnosti matrice vzorku, proto lze očekávat výsledky s lepší přesností a správností.

Základem této metody je měření napětí článku ve vzorku před přidáním (ΔE) a po přidání (ΔE) standardu. [5]

4.2 Stanovení fluoru ve vodě

Fluoridy se vyskytují ve všech přírodních a užitkových vodách a jejich koncentrace bývá obvykle nižší než 1 mg/l. Avšak průmyslové odpadní vody mohou obsahovat fluoridy i ve vyšších koncentracích. Fluor může být obsažen ve vodách v různých formách, rozpuštěných i nerozpuštěných. Jde jednak o volný jednoduchý ion F^- , fluorokřemičitany a komplexní formy zejména s hliníkem (fluorohlinity). Tyto různé formy mají také různé chemické a biologické vlastnosti. Proto dále uvedené normy stanovují jednak jednoduchý volný fluoridový ion F^- a celkové fluoridy. Jednoduché fluoridy se stanoví iontově selektivní elektrodou nebo fotometricky se zirkonalizarinem. Celkové anorganické fluoridy se stanovují po rozkladu vzorku vody. [6]

Pro málo znečištěné vody byly vypracovány dvě metody stanovení fluoridů: metodou iontové kapalinové chromatografie a iontově selektivní elektrodou. [6]

- ČSN EN ISO 10304–1 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody. Datum vydání: Únor 1997.

Tato část ISO 10304 určuje metodu stanovení fluoridů v málo znečištěných vodách (např. pitné, srážkové, podzemní a povrchové vody) v koncentračním rozmezí od 0,01 mg/l do 10 mg/l. V určitých případech se koncentrační rozmezí metody může změnit úpravou pracovních podmínek (např. objem vzorku, ředění, dělicí kolony, předkoncentrační postupy, rozsah citlivosti detektorů apod.). Dělení iontů kapalinovou chromatografií probíhá na dělicí koloně. Jako stacionární fáze se používá nízkokapacitní měnič aniontů a jako mobilní fáze (eluent) obvykle vodné roztoky solí slabých jednosytných a dvojsytných kyselin. K detekci se nejčastěji užívá vodivostní detektor, někdy v kombinaci s potlačovací kolonou (např. měnič kationtů), která snižuje vodivost eluentu a předvádí separované anionty na odpovídající kyseliny. [6]

- ČSN ISO 10359–1 (75 7430) Stanovení fluoridů – Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody. Datum vydání: Leden 1992.

Tato metoda je vhodná pro pitné a povrchové vody. Metoda není vhodná pro rozbor odpadních vod. Jde o přímé stanovení iontu F^- iontově selektivní elektrodou. Metoda se používá pro stanovení v koncentracích 0,2 mg/l až 2,0 mg/l. Po zředění i v koncentracích až do 2 000 mg/l. Přijde-li fluoridová iontově selektivní elektroda do styku s fluoridovými ionty ve vodném roztoku, vznikne potenciálový rozdíl mezi měrnou a srovnávací elektrodou, který je za daných podmínek úměrný koncentraci fluoridových iontů. Měření se provádí při hodnotách pH od 5 do 7. [6]

Pro všechny druhy vod, včetně odpadních, je k dispozici norma:

- ČSN ISO 10359–2 (75 7430) Stanovení fluoridů – Část 2: Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci. Datum vydání: Březen 1996.

V této části ISO 10359 je specifikována metoda stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů. Metoda je použitelná i pro odpadní vody, které obsahují více než 0,2 mg/l fluoridových iontů. Rušivě působící kationty a bor se odstraňují při destilaci. Vzorek vody se v alkalickém prostředí odpaří do sucha a odparek se taví s hydroxidem sodným. Tavenina se rozpustí a převede do destilační baňky, kde se okyselí směsí kyseliny sírové a fosforečné. Následuje destilace s vodní párou. V destilátu se stanoví uvolněné fluoridové ionty iontově selektivní fluoridovou elektrodou. Kalibrační roztoky se připravují v koncentračním rozmezí od 0,2 mg/l do 10 mg/l. [6]

- TNV 75 7431 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů – Spektrofotometrická metoda se zirkonalizarinem. Datum vydání: Únor 2006.

Metoda popsaná v TNV představuje oproti výše uvedeným spektrofotometrickou alternativu pro laboratoře, které nedisponují nákladnější instrumentací. Tato norma popisuje stanovení fluoridů molekulovou spektrometrií ve všech typech vod, včetně vod odpadních. Stanovují se rozpuštěné formy fluoridů. Lze stanovit koncentrace od 0,05 mg/l do 2,5 mg/l. Vyšší koncentrace se stanoví po zředění vzorku. Zjištěné hodnoty od 1,0 mg/l do 10 mg/l se zaokrouhlují na desetiny mg/l. Hodnoty od 0,01 mg/l do 0,1 mg/l se zaokrouhlují a tisíciný mg/l. Některé rušivé vlivy lze odstranit úpravou postupu. Metoda je založena na reakci fluoridů se zirkoničitými ionty. Při této reakci vznikají komplexní sloučeniny, jejichž stálost je větší než stálost červeného komplexu zirkoničitých iontů s alizarinem. Úbytek intenzity červeného zbarvení je úměrný koncentraci fluoridů. Stanovení ruší látky reagující

s činidlem nebo tvořící některé komplexní fluoridy. Vzorky se složitou maticí a s neznámými rušivými vlivy se upraví destilací. Tento postup je zvláště vhodný pro odpadní vody. Destiluje se z kyselého prostředí (kyselina sírová a kyselina fosforečná) do předlohy obsahující roztok NaOH. [6]

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Standardní metody pro vyšetřování vody a odpadní vody). Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V amerických normovaných metodách se doporučuje vzorek vody předem upravit destilací, aby se oddělily fluoridy od matrice před jejich vlastním stanovením. Tím je rovněž eliminována řada rušivých vlivů. Pokud jsou přítomné silně vázané fluoridy v organických sloučeninách, bývá před destilací ještě nutná mineralizace. Destiluje se ze silně kyselého prostředí (kyseliny sírové) při teplotě 180°C. Rušivý vliv chloridů se odstraňuje přidávkem síranu stříbrného.

Pokud nejsou rušivé vlivy přítomny lze stanovit fluoridy přímo. Pro tento účel je uvedena aplikace iontově selektivní elektrody a spektrofotometrická metoda se zirkonalizarinem, což je ve shodě s výše uvedenými normami. V tomto směru nepřinášejí americké standardy žádné zásadní změny. [6]

4.2.1 Stanovení stopových množství celkového fluoru ve vodě s využitím spalovací iontové chromatografie fluóru

Polyfluorovaným sloučeninám (PFC) jako polyfluoroktansulfonát (PFOS), a polyfluorkaprylan (PFOA) se dostalo pozornosti na celém světě, kvůli jejich environmentální perzistenci a šíření. Vzhledem k nedostatku dostačujících analytických metod a norem odhalit všechny PFC a jejich prekurzory a metabolické meziprodukty, je potřeba, aby hmotnostní bilance zahrnovala stanovení celkového fluoru (TF) v organické i anorganické podobě. Byla vyvinuta metoda pro stanovení nízkých hladin celkového fluoru (TF) ve vzorcích mořské vody. Dále byly vzorky mořské vody frakcionovány na organické a anorganické složky a extrahovány do organických rozpouštědel, které pak byly analyzovány na TF, extrahovatelný organický fluor (EOF) a anorganické sloučeniny fluoru (IF, tj. fluoridu). Koncentrace známých polyfluorovaných sloučenin (PFC) včetně PFOS a PFOA byla také stanovena ve vzorcích vody kapalinovou chromatografií. Největší podíl fluoru v mořských vodách byl ve formě fluoridů (> 90 %). Nicméně hlavní procento (60 – 90 %) fluoru ve

vzorcích vody stále zůstává neznámým, což svědčí o výskytu dalších fluorovaných kyselin kromě již známých polyfluorovaných kyselin. [4]

4.2.2 Stanovení fluoru ve vodě použitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (HR-ICP-MS)

Tradičně se halogenové prvky (F, Cl, Br a I) stanovují iontovou chromatografií (IC).

Je známo, že ICP-MS nabízí analytikům téměř bezkonkurenční metodu pro stanovení kovových prvků v různě složitých materiálech, ale jen málo pozornosti bylo věnováno stanovení nekovů, jako jsou například halogenové prvky. [28]

Halogenové prvky mají ionizační potenciál mnohonásobně vyšší než většina jiných prvků v periodické tabulce. To vysvětluje jejich relativně nízkou citlivost na ICP-MS. Nejviditelnějším příkladem je fluor (s ionizačním potenciálem 17,42 eV), jeho odhadovaná ionizační účinnost je pouze asi $9 \cdot 10^{-4}$ % při ionizační teplotě 7500 K. [28]

HR-ICP-MS se zdá být vhodnou a rychlou metodou pro stanovení malých množství nejen fluoru ale samozřejmě všech čtyř halogenových prvků v organických sloučeninách. Vzorky mohou být snadno připraveny rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle a pak ředěny buď deionizovanou vodou, nebo 5% roztokem hydroxidu amonného. [28]

4.3 Stanovení fluoridových iontů atomovou emisní spektrometrií s wolframovou spalovací píčkou (TBF)

Pomocí TBF (tungsten boat furnace – wolframová spalovací píčka) atomizéru je velmi malý objem vodného roztoku vzorku převeden na atomární, nebo molekulární páry a výsledné páry jsou převedeny do plazmového výboje. Roztok hydroxidu tetramethylamonného v TBF zabrání ztrátě fluoru, ke které by došlo během sušení. [29]

4.4 Fluor v moči

Fluor v lidském těle se může vyskytovat v anorganické a organické (kovalentně vázané) formě. Anorganického podílu je jednoznačně nejvíce. Existují dva základní požadavky na stanovení fluoridů: [2]

- Fluorid musí být oddělen od rušivých látek, které jsou přítomny ve vzorku
- Konečné koncentrace fluoridů musí být dostatečné pro spolehlivé měření

ISE (iontová selektivní elektroda) metoda je běžně používána pro odhad fluoridových iontů u biologických vzorků. Tsul (1972) použil ISE metodu měření koncentrace fluoridů v lidské moči a zjistil, že je pohodlná a vhodná pro testování velkého množství vzorků. Chiba, et al. (1980) použil hliníkovou (AIF) molekulovou absorpční spektrometrii s fluoridovou iontovou selektivní elektrodou k měření fluoru v moči a krevním séru. Bylo zjištěno, že pomocí AIF se výsledky pohybovaly v hodnotách 2 - 10 krát vyšší než pomocí ISE metody. Chiba et al. navrhl, že tento nesoulad je důsledkem existence proteinů, na které se váže fluor v krvi. [2]

4.5 Fluor v krvi

Byly popsány metody pro stanovení hladiny fluoridových iontů v krvi, séru a podobných materiálech. Vzhledem ke své vysoké selektivitě a citlivosti jsou nejčastěji používány fluoridové iontově-selektivní elektrody. Jiné dobře popsané metody zahrnují spektrofotometrii, nebo plynovou chromatografii. Mnohé z těchto metod jsou používány v kombinaci s reverzní extrakcí.

Metody pro stanovení celkového fluoru v krvi a dalších biologických materiálech byly rozsáhle prozkoumány. Většina metod zahrnuje stejný obecný postup, který spočívá v mineralizaci vázaného fluoru ve vzorku na ionty fluoridové a následné stanovení fluoridových iontů. Stanovení celkového fluoru v biologických vzorcích bývá provedeno pomocí bifenyly sodného, dále bývá využito otevřené spalování a pomocí pyrohydrolyzy v peci. Při otevřeném spalování hrozí možnost ztrát analytu nebo kontaminace z cizích zdrojů. Těmto problémům je možné se vyhnout při rozkladu v uzavřeném rozkladném systému, pokud je dosažena dostatečná teplota k úplnému a kompletnímu rozkladu vzorku s obsahem fluoru. [3]

ZÁVĚR

Bakalářská práce je rozčleněna do 4 kapitol. První kapitola se zabývá obecným popisem fluoru, jeho charakteristickými vlastnostmi a výskytem. Dále je zde uveden význam fluoru a jeho sloučenin v životním prostředí a průmyslové využití v průběhu 20. století.

Další část práce se věnuje obsahu fluoru v potravinách. Stručně je zde popsán proces transportu fluoru z průmyslových odvětví až do rostlinných a živočišných matric, kde představují zdroj fluoru v potravinách.

Následující podkapitoly jsou věnovány jednotlivým potravinám, ve kterých se fluor nejčastěji vyskytuje ve významném množství. Jsou to především čaj a voda. Tyto potraviny mají z hlediska obsahu fluoru velký význam mimo jiné i proto, že jsou konzumovány velmi často a ve velkých dávkách. Práce obsahuje také tabulky jednotlivých druhů čaje a minerálních vod na českém trhu s koncentracemi fluoridových iontů v závislosti na délce vyluhování. Velmi důležité je sledování obsahu fluoridů ve vodě. Je zde stručně shrnuta historie fluoridace pitné vody v České republice, která začala zhruba v druhé polovině 20. století a dnes je tato problematika pečlivě sledována Fluorovou komisí Ministerstva zdravotnictví, která dohlíží na úroveň fluoridace pitné vody. Také balené stolní a minerální vody obsahují významná množství fluoridových iontů. Pro zajímavost jsou zde uvedeny nejznámější minerální vody na našem trhu a jejich obsah fluoridů, např. Mattoni, Ondrášovka, Dobrá voda nebo Vincentka.

Jelikož je příjem určitých dávek fluoru pro organizmus nezbytný a ne všechny oblasti mohou být zásobovány fluorizovanou vodou, jsou k dispozici alternativní metody fluoridace, například fluoridové tablety, fluorizované zubní pasty, ústní vody a dokonce i žvýkačky s fluoridy. Mléko fluor téměř neobsahuje, avšak v některých zemích se také provádí jeho fluoridace (Švýcarsko, Anglie, USA). V České republice není tato metoda zavedena. Byla u nás ale zahájena fluoridace kuchyňské soli.

V neposlední řadě je také nezbytné zmínit se o mořských rybách, v nichž je obsah fluoru poměrně vysoký. Je ale nutné dbát zvýšené opatrnosti na přítomnost nebezpečných toxických látek s organicky vázaným fluorem, jako je fluorochinolon.

Třetí kapitola se věnuje účinkům fluoru na lidský organizmus. Příjem fluoru v malých dávkách je pro člověka nezbytný, proto jsou prováděny výše zmiňované fluoridace potravin. Avšak vysoký dlouhodobý příjem tohoto prvku nebo jeho sloučenin vede k vážným zdra-

votním problémům. Byly provedeny studie, které dokazují toxicitu fluoru při jeho nadměrné konzumaci, přičemž jsou v práci popsány jednotlivé příznaky nadměrného příjmu. Nejčastěji publikovaný důsledek vysokého příjmu fluoridů je onemocnění kostní fluorózou a osteoporózou.

Poslední kapitola této práce obsahuje možnosti stanovení fluoru v potravinách a v biologických materiálech jako jsou krev a moč a uvádí popis metod vhodných na stanovení různě vázaného fluoru v těchto maticích.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STRUNECKÁ, A., PATOČKA, J. *Nové poznatky o toxických účincích fluoru a hliníku* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.internimedica.cz/artkey/int-200105-0003.php>>
- [2] KUO, H., CHANG, W. *Comparison of Gas Chromatography and Ion Selective Electrode Methods for Measuring Fluoride in Urine* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.springerlink.com/content/14lq7ycr4baeywym/>>
- [3] ČÁPKA, V., BOWERS, CH. *Determination of total fluorine in blood at trace concentration levels by the Wickbold decomposition method with direkt potentiometric detection* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.sciencedirect.com>>
- [4] YUICHI, M., NOBUYOSHI, Y., ROSTKOWSKI, P. *Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.sciencedirect.com>>
- [5] ŠÍŠKANOVÁ, V., BRONCOVÁ, G. *Stanovení fluoridů iontově-selektivní elektrodou* [online]. [cit. 2009-03-09].
<http://www.vscht.cz/anl/lach1/2_Pot-F.pdf>
- [6] *Metody měření znečišťujících látek v únicích do vody* [online]. [cit. 2009-03-09]
<<http://www.irz.cz/metody-mereni/fluoridy>>
- [7] *Green Tea, Fluoride & the Thyroid* [online]. [cit. 2009-03-09].
<http://www.poisonfluoride.com/pfpc/html/green_tea____.html>
- [8] KVASNIČKOVÁ, A. *V amerických instantních čajích zjištěna vysoká hladina fluoridu* [online]. [cit. 2009-03-09].
<www.bezpecnostpotravin.cz/Index.aspx?ch=552&typ=1&val=79113&ids=0 >
- [9] BRÁZDA, O. *Fluoridy a zubní kaz*. Praha, SPN 1989
- [10] MERGLOVÁ, V. *Prevence vzniku zubního kazu* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.zdravcentra.cz/cps/rde/xber/zc/PED2005>>
- [11] MARTHALER, T., POLAKK, G. *Fluoridace soli ve střední Evropě*, Stomatologický časopis [online]. [cit. 2009-03-09].
- [12] MIŠKOVÁ, I., ŠTUMPOVÁ, O. *Obsah fluoridů v různých druzích čaje*, Výživa a potraviny [online]. [cit. 2009-03-09].
- [13] SUKOVÁ, I. *Stanovisko EFSA k fluoridům* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.agronavigator.cz/default.asp?ids=158&ch=13&typ=1&val=39295>>

- [14] *Fluorhlinitanové komplexy jako nový ekotoxikologický fenomén* [online]. [cit. 2009-03-09]
<www.volweb.cz/musicpra/autor/zora2.htm>
- [15] STRUNECKÁ, A., PATOČKA, J. *Nové poznatky o toxických účincích fluoru* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [16] HÁJKOVÁ, K. HAJŠLOVÁ, J. *Perfluorované perzistentní kontaminanty v potravních řetězcích* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [17] KOCOUREK, V. *Přehled aktuálních problémů v oblasti chemické bezpečnosti potravin* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [18] OPICHALOVÁ, D., HORÁK, P., VAVRDOVÁ, V. *Kostní fluoróza* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [19] *Fluor* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Fluor>>
- [20] *Potenciometrie (stanovení obsahu fluoridů v minerálních vodách)* [online]. [cit. 2009-03-09].
<<http://www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/03-POTENCIOMETRIE.pdf>>
- [21] STRUNECKÁ, A., ATOČKA, J. *Rizika fluoridové suplementace u dětí: Nový ekotoxikologický fenomén* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [22] HUBKOVÁ, V. *K úloze fluoridů v prevenci zubního kazu, Pediatrie pro praxi* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [23] POSPÍŠILOVÁ, M. *USA zakázaly dovoz mořských plodů z farem v Číně* [online]. [cit. 2009-03-09].
<www.bezpecnostpotravin.cz/Index.aspx?ch=549&typ=1&val=67675&ids=0>
- [24] JANČA, J. *Co nám chybí*, Praha, Eminent 1992, ISBN 80-900176-2-2
- [25] ZÝKA, J., a kol. *Analytická příručka*, Praha, SNTL 1973, ISBN 04-602-73
- [26] REMY, H. *Anorganická chemie*, Praha, SNTL 1971
- [27] COTTON, A., WILKINSON, G. *Anorganická chemie*, Praha, Academia 1973
- [28] WANG, T., HALL, G. *Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry* [online]. [cit. 2009-03-09].
- [29] OKAMOTO, Y., YASUKAWA, N., FUJIWARAA, T. *Determination of fluoride ion in aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with TBF vaporiser* [online]. [cit. 2009-03-09].

- [30] *Quinolone* [online]. [cit. 2009-03-09].
< <http://en.wikipedia.org/wiki/Quinolone>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AIIF	Molekulová absorpční spektrometrie na molekulovém pásu AIF.
ČSK	Česká stomatologická komora.
EFSA	European Food Safety Authority – Evropský výbor pro bezpečnost potravin.
EOF	Extrahovatelný organický fluor.
EPA	Úřad pro ochranu životního prostředí.
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv.
HR-ICP-MS	High resolution inductively coupled plasma mass spektrometry - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou s vysokým rozlišením.
IC	Iontová chromatografie
ISE	Iontově-selektivní elektroda.
MCL	Maximum Contaminant Level – maximální povolený limit pro příslušný kontaminant.
PFAS	Polyfluoroalkylované sloučeniny.
PFC	Polyfluorované uhlovodíky.
PFOA	Polyfluorooktanová kyselina.
PFOS	Polyfluorooktansulfonát.
PFPC	Parents of Fluoride Poisoned Children – Sdružení rodičů proti fluorizaci.
TBF	Tungsten boat furnace – wolframová spalovací pícka
TF	Celkový fluor.
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer – roztok pro úpravu iontové síly vzorku.
UL	Upper Limit – nejvyšší povolený limit.
US FDA	Úřad pro potraviny a léky v USA.
WHO	Světová zdravotnická organizace.
ΔE	Elektromotorické napětí.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Schéma měřicího článku	30
---	----

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Obsah fluoridů v některých potravinách a nápojích	13
Tabulka 2. Koncentrace fluoridů v čajích v závislosti na délce vyluhování.....	15
Tabulka 3. Hladiny vybraných polyfluorovaných kontaminantů v potravinách.....	24
Tabulka 4. Přehled údajů z vybraných studií zaměřených na hladiny PFOS v mořských živočiších.....	25