

UNIVERZA V LJUBLJANI
NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA GEOLOGIJO

**GEOKEMIJA IN MINERALOGIJA NEKATERIH PREHRANSKIH
DOPOLNIL**

**GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF SOME DIETARY
SUPPLEMENTS**

DIPLOMSKO DELO

BLAŽKA ŽGEČ

LJUBLJANA, SEPTEMBER 2014

Diplomsko delo je bilo izvedeno pod mentorstvomizr. prof. dr. Nine Zupančič.

ZAHVALA

Rada bi se zahvalila svoji mentorici izr. prof. dr. Nini Zupančič za strokovno usmerjanje, potrpežljivost, in spodbudne besede pri nastajanju diplomskega dela.

Za pomoč pri izvajanju eksperimentalnega dela naloge se zahvaljujem doc. dr. Mateju Dolencu in tehničnim sodelavcem iz Oddelka za geologijo, Miranu Udovču in Emi Hrovatin.

Posebna zahvala gre družini, fantu in prijateljem za vso podporo.

POVZETEK

V zadnjem času je na tržišču vedno več novih izdelkov označenih kot prehranska dopolnila. Nekateri med njimi so geološki materiali. V diplomski nalogi sem določila mineralne in geokemične lastnosti treh prehranskih dopolnil: koralnega kalcija v prahu, vulkanskega prahu in funkcionalnega žvečilnega gumija.

Analizo mineralne sestave smo opravili z rentgensko difrakcijsko metodo (XRD) in geokemično sestavo preverili z rentgensko fluorescenčno metodo (XRF). En vzorec vulkanskega prahu smo poslali tudi v kemijsko analizo z ICP-ES in ICP-MS v ACME laboratorij v Kanado.

Mineralna sestava koralnega kalcija je kalcit, ki je geokemično zelo čist, 99,84 % CaCO_3 . Vsebnost ostalih oksidov glavnih prvin je zanemarljivo majhna. Od slednih prvin imajo največje vsebnosti Ba, Sr in Zn, ki so verjetno vezani v kristalno rešetko kalcita. Vulkanski prah sestavljajo kremen, kislji plagioklazi in zeoliti. V petrografskem smislu vzorec po klasifikaciji TAS ustreza dacitu. Če gre za metamorfno kamnino, je vzorec zaradi vsebnosti glinencev gnajs. Mineralna sestava žvečilnega gumija je lojevec, vermikulit in zeolit. Ugotovljena je bila tudi prisotnost kroma. Z rentgensko difrakcijsko metodo nosilca kroma nismo mogli določiti. Proizvajalec navaja krom v obliki soli s pikolinatom (kromov pikolinat). Glede na XRF analizo vsebuje žvečilni gumi približno 265 μg Cr. Proizvajalec na deklaraciji navaja vsebnost 100 μg Cr na dva žvečilna gumija (100 μ v 4 g). Količina torej presega vrednost dovoljenega vnosa v prehrani, ki je do 30 – 100 μg na dan, če zaužijemo več kot dva žvečilna gumija na dan. Koncentracija kroma v žvečilnem gumiju je previsoka tudi s stališča nevarnih snovi v tleh.

Ključne besede: prehranska dopolnila, minerali, zeoliti, krom.

ABSTRACT

In the recent years, the consumers market is overflowed with new products marked as dietary supplements. Some of the ingredients are from geological materials. In this thesis I have recognized and set mineral and geochemical characteristics of three dietary supplements: coral calcium powder, volcanic ash and functional chewing gum.

Analysis of mineral composition was performed with X-ray diffraction method (XRD) and geochemical composition was checked with X-ray fluorescence method (XRF). One sample of volcanic ash was sent to Canada in ACME laboratory on a chemical analysis with ICP-ES and ICP-MS method.

Mineral composition of coral calcium is Calcite, which is geochemically very clean, 99,84% CaCO_3 . Above the XRF detection limit were Ba, Sr, Zn.

Volcanic ash consists of quartz, feldspar, and zeolites. In petrographic sense, according to TAS classification the sample is Dacite. If the sample was made from metamorphic rock, the presence of feldspars suggests that this is gneiss. In the chewing gum I recognized talc, vermiculite and zeolite. Analysis confirmed the presence of chromium. With X-ray diffraction method the holders of chromium are impossible to recognize. The manufacturer states the chromium salt form, chromium picolinate. The specified amount of chromium in the functional chewing gum is approximately 265 μg . On the declaration of the manufacturer the stated amount is 100 μg in two chewing gums (100 μg in 4 g). The amount widely exceeds the permitted chromium food intake which is 30 - 100 μg per day. Concentration of chromium in the chewing gum is too high also from the hazardous substances in the soil point of view.

Key words: dietary supplements, minerals, zeolite, chromium.

KAZALO

1. UVOD	1
2. KEMIČNI VIDIK VNOSA PRVIN	4
3. MINERALI V PREHRANSKIH DOPOLNILIH	5
3.1. MINERALI.....	5
3.1.1. MAKROELEMENTI.....	5
3.1.2. MIKROELEMENTI	9
4. MATERIALI IN METODE	12
4.1. VZORCI.....	12
4.1.1. VULKANSKI PRAH.....	12
4.1.2. KORALNI KALCIJ V PRAHU	12
4.1.3. FUNKCIONALNI ŽVEČILNI GUMI	13
4.2. METODE.....	14
5. REZULTATI IN RAZPRAVA	16
5.1 VULKANSKI PRAH.....	16
5.1.1 MINERALNA SESTAVA.....	16
5.1.2 KEMIČNA SESTAVA	19
5.2 KORALNI KALCIJ	20
5.2.1 MINERALNA SESTAVA.....	20
5.2.2 KEMIČNA SESTAVA	21
5.3. FUNKCIONALNI ŽVEČILNI GUMI	23
5.3.1 MINERALNA SESTAVA.....	23
5.3.2 KEMIČNA SESTAVA	25
6. ZAKLJUČKI	26
7. VIRI IN LITERATURA	27

SEZNAM SLIK

Slika 1: Primerjava difraktogramov vulkanskega prahu 1 in 2	17
Slika 2: TAS diagram (Le Bas et al.,1986).....	19
Slika 3: Difraktogram koralnega kalcija	20
Slika 4: Difraktogram funkcionalnega žvečilnega gumija - bela plast	23
Slika 5: Difraktogram funkcionalnega žvečilnega gumija - zelena plast.....	24

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, 68/1996). Vrednosti so podane v mg/kg.	2
Tabela 2: Priporočeni vnosi (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004)....	6
Tabela 3: Priporočen vnos magnezija (referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004).....	7
Tabela 4: Ocenjena vrednost za minimalne vnose (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004).....	7
Tabela 5: Ocenjena vrednost za minimalne vnose (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004).....	8
Tabela 6: Priporočeni vnos železa (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje, 2004)9	
Tabela 7: Priporočeni vnosi cinka (Referenčna vrednost hranil: Ministrstvo za zdravje, 2004)	10
Tabela 8: Ocenjene vrednosti za primerne vnose kroma (Referenčna vrednost hranil: Ministrstvo za zdravje, 2004).....	11
Tabela 9: Delež odstopanja v % med predpisano in izmerjeno vrednostjo za standarde (nist-1d, agv-1, g-2) pri XRF	15
Tabela 10: primerjava ACME in XRF rezultatov za vzorec vulkanski prah 1.....	17
Tabela 11: Vrednosti vzorcev, pridobljene z rentgensko fluorescenčno metodo (XRF) za okside	18
Tabela 12: Vrednosti vzorcev, pridobljene z rentgensko fluorescenčno metodo (XRF) za sledne prvine	18

1. UVOD

Pojem prehranska dopolnila, lahko tudi funkcionalna živila, se uporablja za širok spekter živil, ki naj bi ohranjala ali prispevala k boljšemu zdravstvenemu stanju človeka. Danes se prehranska dopolnila pojavljajo kot novost na tržišču, vendar so se ljudje v preteklosti že posluževali raznih pripravkov, ki so obogatili vitaminsko in mineralno osiromašeno hrano. Tako obogatena hrana naj bi preprečevala ali vsaj zmanjševala vpliv bolezni (Raspor, 2010).

Danes se v razvitih državah prehranska dopolnila uporabljajo predvsem za boljše vsesplošno zdravje in počutje ljudi. Priporočajo jih predvsem, ko prehrana ni raznovrstna in kakovostna, pri velikih telesnih in duševnih naporih, preboleli ali dolgotrajni bolezni in v visoki starosti. Prehranska dopolnila nikakor niso nadomestilo za uravnoteženo prehrano. Na videz so sicer podobna zdravilom, vendar je njihov namen le dopolnjevanje prehrane in ne preprečevanje ali zdravljenje bolezni (Krbavčič in Mlinarič, 2001).

Prehranska dopolnila v Sloveniji opredeljuje Pravilnik o prehranskih dopolnilih, ki ga na podlagi tretjega odstavka 11. člena Zakona o zdravstveni ustreznosti živil in izdelkov ter snovi, ki prihajajo v stik z živali (Uradni list RS, št. 52/00, 42/02 in 47/04 – ZdZPZ) izdaja minister za zdravje.

(<http://www.uradni-list.si/1/objava.jsp?urlurid=20132603>, 2. 7. 2014)

Glede na pravilnik o prehranskih dopolnilih (2003) Uradni list RS, št. 68/1996, so prehranska dopolnila definirana kot živila, katerih namen je dopolnjevati običajno prehrano. To so koncentrirani viri posameznih ali kombiniranih hranil ali drugih snovi s hranilnim ali fiziološkim učinkom, ki jih prodajajo v obliki kapsul, pastil, tablet in drugih podobnih oblikah, v vrečkah s praškom, ampulah s tekočino, kapalnih stekleničkah in drugih podobnih oblikah s tekočino in praškom, ki so oblikovane tako, da se jih lahko uživa v odmerjenih majhnih količinskih enotah. Pravilnik navaja, da naj pod »hranili« razumemo samo vitamine in minerale, čeprav najdemo v zakonodaji razlago, da hranilo pomeni tudi beljakovine, ogljikove hidrate, maščobe, prehranske vlaknine in natrij. Prehranskim dopolnilom proizvajalec ne sme pripisovati lastnosti preprečevanja, zdravljenja ali ozdravljanja bolezni.

Posamezne sestavine ter njihovi dnevni odmerki v prehranskih dopolnilih so v državah članicah Evropske Unije različno določeni. Do sprejetja pravnega predpisa, ki bo poenotil te količine, velja nacionalna zakonodaja. Pravilnik o prehranskih dopolnilih tako za RS dovoljuje nabor vitaminov in mineralov ter njihovih dnevni odmerkov v prehranskih dopolnilih.

Prehranska dopolnila morajo biti označena kot »prehransko dopolnilo«. Poleg pogojev iz predpisa, ki ureja splošno označevanje predpakiranih živil, mora označba prehranskega dopolnila vsebovati še naslednje podatke:

- imena vrste hranil ali snovi, ki so značilne za prehransko dopolnilo ali podatek o naravi hranil ali snovi;
- priporočeno dnevno količino oziroma odmerka prehranskega dopolnila;
- opozorilo: "Priporočene dnevne količine oziroma odmerka se ne sme prekoračiti."

- navedbo: "Prehransko dopolnilo ni nadomestilo za uravnoteženo in raznovrstno prehrano."
- opozorilo: "Shranjevati nedosegljivo otrokom"

Za označevanje količine vitaminov in mineralov moramo uporabljati enote, ki so posebej opredeljene v Pravilniku o prehranskih dopolnilih. Količine hranil ali drugih snovi so izražene na priporočeno dnevno količino oziroma odmerek izdelka.

(http://www.mz.gov.si/fileadmin/mz.gov.si/pageuploads/mz_dokumenti/zakonodaja/varnost_hrane/precis._preh._dopolnila.pdf, 2. 7. 2014)

Prehranska dopolnila torej lahko opišemo kot izdelke, ki vsebujejo prehransko in fiziološko pomembne sestavine živil (eno ali več) v koncentrirani obliki. Ne smemo jim pripisovati lastnosti, ki jih imajo zdravila: zdravljenje bolezni, preprečevanje, izboljševanje ali blaženje določenih bolezenskih stanj, pa tudi ne prepoznavanje/ugotavljanje določenih stanj (Debeljak, 2001).

Pretiran vnos dopolnil je zdravju lahko škodljiv. Nekatera dopolnila so tudi geološki materiali oz. vsebujejo kemijske prvine, za katere velja, da so lahko potencialno strupene, npr. krom, baker, mangan, cink (Fuge, 2005). Take anorganske snovi se kopičijo v tleh kot posledica naravnih procesov ali zaradi človekovih aktivnosti. Povezava med geologijo in medicino so tla, naravna vsebnost prvin v njih, ter dejavniki, ki določajo njihovo razpoložljivost živim organizmom (Garrett, 2005).

V slovenski zakonodaji so dovoljene količine nevarnih snovi, predvsem težkih kovin, predpisane z Uredbo o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih za posamezne nevarne snovi v tleh. Gostota posamezne nevarne snovi v tleh se izraža v miligramih ali mikrogramih na kilogram mase suhih tal (Uradni list RS, št. 68/1996).

Tabela 1: Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, 68/1996). Vrednosti so podane v mg/kg.

Element	Mejna vrednost	Opozorilna vrednost	Kritična vrednost
As	20	30	55
Cd	1	2	12
Cr	100	150	380
Cr ⁶⁺	-	-	25
Cu	60	100	300
Hg	0,8	2	10
Ni	50	70	210
Pb	85	100	530
Zn	200	300	720

Za analizo smo izbrali tri različna prehranska dopolnila: koralni kalcij, vulkanski prah in funkcionalni žvečilni gumi. Ne opredeljujemo se o resničnosti navedb proizvajalcev, o učinkih izbranih prehranskih dopolnil na človeka, temveč le o mineralnih in geokemičnih lastnostih preiskanih materialov.

Cilji diplomske naloge so:

- na podlagi zbrane literature, prehranska dopolnila obravnavati z vidika geokemije, mineralogije in geomedicine;
- preveriti mineralno in kemijsko sestavo izbranih vzorcev;
- geološko opredeliti izbrane vzorce.

2. KEMIČNI VIDIK VNOSA PRVIN

Zemlja je bila prvotno redukcijski sistem. V atmosferi je bil ogljik v obliki CO/CO₂ in deloma tudi CH₄, dušik v N₂ in NH₄, kisik in vodik v H₂O, žveplo v H₂S, klor v HCl. Zelo hitro je HCl reagirala s kovinskimi oksidi in nastali so preprosti kovinski kloridi – NaCl, ki je edina oblika klorida na Zemlji. Zaradi svoje topnosti se je pričel kopičiti v morju. Zaradi hlapnosti nekovin in prevladovanja oksidov bazičnih kovin nad kislimi se je ocean nevtraliziral (pH 7 – 8), njegov pH je postal primeren za tvorbo fosfatov in hidroksidov. Zaradi visokega temperaturnega gradienta od jedra proti površju Zemlje in sončne energije je voda na površju lahko ostajala kondenzirana v obliki tekočine. Voda je bila v temperaturnem razponu od 0 – 100°C, kar je bilo primerno za razvoj življenja (Williams, 2005). Williams (2005) ugotavlja, da obstaja povezava med geosfero in biosfero pred štirimi milijardami leti, ki je ključna za razvoj prvih primitivnih oblik življenja, do današnje stopnje.

Poznamo dva osnovna tipa celic. Prokariotsko celico (procita), ki nima jedra, in evkariotsko celico (eucita), ki ima jedro. Celico obdaja membrana iz maščobe in različnih beljakovinskih molekul. Membrana ločuje znotrajcelično okolje od zunanosti in nadzoruje pretok snovi v celico in iz nje. Večino notranjosti celice predstavlja citoplazma ali celični sok. Skupna značilnost celic in s tem kemija citoplazme je sinteza polimerov. Produkti lipidov (maščobe), polisaharidov (sladkorji), beljakovin in nukleotidov (DNK in RNA) so produkti nekovin iz okolja (C, H, N, O, S, P). Polimeri se združujejo v majhne molekule; vseh šest prej naštetih prvin mora biti v reducirani obliki glede na CO (CO₂), H₂O, N₂, (O₂). Preprosti sladkorji, aminokisliline in baze polimerizirajo s pomočjo katalizatorjev, ki so kovinski ioni – magnezij in cink. Citoplazma mora biti sposobna reduktivne sinteze, kot redoks katalizatorja pa sta potrebna železo in baker (kovalentna vez). Poleg tega mora biti citoplazma sposobna ujeti energijo, potrebno za celične reakcije, npr. energijo, potrebno za kondenzacijo fosfata v adenzin trifosfat (ATP). Nekatere kovine so torej nujno potrebne za delovanje živih organizmov (Williams, 2005).

3. MINERALI V PREHRANSKIH DOPOLNILIH

3.1. MINERALI

Po osnovni geološki definiciji so minerali naravne trdne anorganske snovi s stalno kemično sestavo in navadno urejeno notranjo zgradbo (Pavšič, 2006), ki sestavljajo zemeljsko skorjo. Medicina minerale obravnava kot elemente v obliki ionov, ki jih najdemo v živih organizmih (Sollner Dolenc, 2001). V medicinskem smislu so minerali snovi anorganskega izvora. V telesu imajo tako strukturno kot regulatorno funkcijo, saj so sestavina vsake celice in so vpleteni v vse procese, ki se v njej dogajajo (Martinc, 2009). Medicinska definicija mineralov torej ustreza geološki uporabi pojma kemijske prvine.

Za delovanje in obstoj organizmov je najpomembnejših sedem kemijskih prvin: cink, fosfor, jod, kalcij, magnezij, selen in železo. V našem telesu je po do sedaj znanih podatkih dejavnih še 22 prvin - baker, fluor, kalij, klor, kobalt, krom, mangan, molibden, natrij, vanadij in žveplo. Za optimalno rast in delovanje membran potrebuje telo še zelo majhne količine arzena, bora, niklja in silicija (Martinc, 2009).

Glede na potrebno količino prvin v telesu delimo le-te na makroelemente in mikroelemente (oligoelemente). Med makroelemente uvrščamo kalcij, fosfor, kalij, žveplo, klor, natrij in magnezij. Med mikroelemente pa prištevamo železo, jod, baker, mangan, fluor, cink, krom, selen, molibden, kobalt in vanadij. Vitamini brez nekaterih kemijskih prvin v telesu ne morejo delovati in telo jih brez njih ne more sprejeti. Organizmi so sposobni sami tvoriti nekaj vitaminov, makro in mikroelementov pa ne (Martinc, 2009).

3.1.1. MAKROELEMENTI

Z izrazom makroelementi označujemo anorganske sestavine prehrane, katerih esencialnost je pri človeku dokazana v količinah >50 mg/dan (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004).

3.1.1.1. KALCIJ

Odrasel človek ima v telesu okoli 1200 g kalcija, od katerega ga je 99 % v kosteh in v zobeh v obliki kalcijevih fosfatnih soli kot je npr. apatit. Preostali kalcij najdemo v živcih, mišicah (vključno s srcem) in v krvi (Sollner Dolenc, 2001).

Kalcijevi ioni so nepogrešljivi za življenjsko sposobnost vsake celice. Imajo pomembne funkcije pri stabiliziranju celičnih membran, intracelularnem posredovanju signalov, prenosu dražljajev v živčnem sistemu, elektromehanični vezavi v mišicah ter pri strjevanju krvi. Pri vretenčarjih kalcijeve soli stabilizirajo trdne substance (kosti za nosilnost in zaščito organov, zobe za drobljenje hrane). Kostno tkivo za organizem obenem predstavlja tudi pomembno zalogo kalcija za čase pomanjkanja (Doljak, 2009).

Koncentracija kalcija v krvi je odvisna od količine vitamina D in parathormona (paratireoidnega hormona) ter kalcitonina. Okoli 50 % kalcija v plazmi je v obliki dvovalentnih ionov, ostanek je vezan na plazemske proteine, kjer kalcij nima fiziološke funkcije. Če je koncentracija kalcija v plazmi visoka, se transportira v kosti ali se nalaga v srcu, ledvicah in drugih organih. Če je vitamina D premalo, se zmanjša absorpcija kalcija. Najbolj bogati viri kalcija so mleko in mlečni izdelki, manj pa zelenjava, ki vsebuje oksalno kislino, ki preprečuje absorpcijo kalcija. Zelo dober vir kalcija so mineralne vode (Sollner Dolenc, 2001).

Priporočeni dnevni odmerki kalcija so od 400 – 1500 mg dnevno in so odvisni od starosti (tabela 2).

Tabela 2: Priporočeni vnosi (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004)

STAROST	KALCIJ mg/dan
Dojenčki (4 – 12 mesecev)*	400
Otroci (7 – 10 let)	900
Mladostniki (15 – 19 let)	1200
Odrasli (25 – 51)	1000

*- ocenjena vrednost

3.1.1.2. MAGNEZIJ

V odraslem človeku je povprečno okoli 25 g magnezija, 50 % ga je v kosteh ter zobeh. Ta se ne izmenjuje z magnezijem, ki se nahaja v ekstracelularnih tekočinah. Koncentracija magnezija v ekstracelularni tekočini je zelo majhna (1 %), preostali del magnezija se nahaja v mehkih tkivih (Sollner Dolenc, 2001).

Magnezij aktivira številne encime, posebej encime energijske presnove, učinkuje kot kofaktor hormonom in encimom, ima pomembno vlogo pri mineralizaciji kosti, kontrakciji mišic in fiziologiji membran. Pomanjkanje pri človeku vodi v izgubo apetita, trombozo velikih organov, konvulzije, mišične tremorje, epilepsijo, zaprtje in spremembe v srčnem ritmu (aritmije). Prekomerne koncentracije magnezija povzročijo zmanjšano odzivnost mišic, ki lahko vodi v srčno odpoved (Sollner Dolenc, 2001).

Priporočeni dnevni odmerki magnezija so od 40 – 400 mg dnevno in so odvisni od starosti (tabela 3).

Tabela 3: Priporočen vnos magnezija (referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004)

STAROST	MAGNEZIJ mg/dan - m	MAGNEZIJ mg/dan - ž
Dojenčki (4 – 12 mesecev)*	60	60
Otroci (7 – 10 let)	170	170
Mladostniki (15 – 19 let)	400	350
Odrasli (25 – 51)	350	300

*- ocenjena vrednost, m – moški, ž - ženske

3.1.1.3. KALIJ

Kalij je s koncentracijo 140 mmol/l (1 mmol kalija ustreza 39,1 mg) najpogostejši kation intracelularne tekočine. Zadosten vnos kalija je potreben za ohranjanje elektrolitne homeostaze in za rast celične mase. Več kot 90 % zaužitega kalija se absorbira v zgornjem delu tankega črevesa. Izločanje kalija poteka v 90 % preko ledvic, ostanek pa se večinoma oddaja preko črevesa. Običajna živila, pretežno rastlinska, vsebujejo zadostno količino kalija, saj intercelularno obstajajo velike koncentracije kalija. S prehajanjem v vodo pri kuhanju se vsebnost kalija v živilih zmanjšuje (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004).

Priporočeni dnevni odmerki kalija so 600 – 2000 mg dnevno in so odvisni starosti (tabela 4).

Tabela 4: Ocenjena vrednost za minimalne vnose (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004)

STAROST	KALIJ mg/dan
Dojenčki (4 – 12 mesecev)	650
Otroci (7 – 10 let)	1600
Mladostniki (15 – 19 let)	1900
Odrasli (25 – 51)	2000

3.1.1.4. NATRIJ

Natrij je najpogostejši kation ekstracelularne tekočine in pretežno določa njen volumen in osmotski tlak. Ima pomembno vlogo pri ravnotežju kislin in baz v telesu ter v prebavnih sokovih. Le majhen del natrija v telesu se nahaja v intracelularni tekočini in je tam pomemben za membranski potencial celičnih sten in za encimske aktivnosti. Koncentracijski

gradient med ekstra- in intracelularnim natrijem se vzdržuje z aktivnim transportnim mehanizmom, ki troši energijo (Kumar, 1998).

Uživanje natrija pri odraslem poteka pretežno v obliki kuhinjske soli (NaCl) in lahko močno niha glede na življenjske pogoje (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004). Ocenjene vrednosti za minimalne vnose (tabela 5) so odvisne od starosti.

Tabela 5: Ocenjena vrednost za minimalne vnose (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004)

STAROST	NATRIJ mg/dan
Dojenčki (4 – 12 mesecev)	180
Otroci (7 – 10 let)	460
Mladostniki (15 – 19 let)	550
Odrasli (25 – 51)	550

*- 1 mmol natrija ustreza 23,0 mg; 1g kuhinjske soli (NaCl) sestoji iz po 17 mmol natrija in klorida

3.1.2. MIKROELEMENTI

Z izrazom mikroelementi označujemo anorganske sestavine hrane, katerih vsebnost v tkivu znaša manj kot 50 mg/kg (manj kot 50×10^{-6} g/g mokre teže), katerih esencialnost je pri človeku eksperimentalno dokazana v količini <50 mg/dan in katerih funkcija je biokemično potrjena (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje RS, 2004).

3.1.2.1. ŽELEZO

Vsebnost železa v telesu odraslih ljudi je 3,5 – 5 g, pri moških nekoliko več kot pri ženskah. Železo je sestavni del večjega števila encimov, ki sodelujejo pri vzdrževanju življenjsko pomembnih funkcij. Največjo vlogo ima pri nastanku eritrocitov oz. eritropoezi (Roškar, 2009).

Železo je pomembna sestavina številnih aktivnih sestavin, ki prenašajo kisik in elektrone.

Skladišči se kot:

- hemoglobin vsebuje približno dve tretjini v telesu prisotnega železa. Njegova osnovna naloga je prenos kisika iz pljuč v vsa tkiva in organe.
- mioglobin predstavlja približno 10 % železa. Nahaja v skeletnih in srčni mišici in je namenjen shranjevanju kisika, ki ga hemoglobin sprosti, ko pride do tkiv oz. celic.
- feritin vsebuje četrtno celotnega železa. Predstavlja fiziološko skladišče železa v telesu. Nahaja se predvsem v jetrih, kostnem mozgu, kjer nastajajo eritrociti in makrofagnem sistemu vranice, kjer poteka razpad starih eritrocitov.
- transferin je prenosni protein za železo v plazmi. Njegova vloga je prenos železa med različnimi organi.
- ostali encimi, ki vsebujejo železo, imajo zaradi oksido-reduktivnih lastnosti železa pomembno vlogo pri prenosu elektronov. Sodelujejo tudi pri pomembnih biokemičnih procesih od nastanka energije, metabolizma, pa do odstranjevanja prostih radikalov.

Pomanjkanje železa lahko negativno vpliva na fizično zmogljivost, moti termoregulacijo, od njegove koncentracije pa je odvisen tudi imunski sistem (Roškar, 2009).

Tabela 6: Priporočeni vnos železa (Referenčne vrednosti za vnos hranil: Ministrstvo za zdravje, 2004)

STAROST	ŽELEZO mg/dan	
Dojenčki (4 – 12 mesecev)	8	
Otroci (7 – 10 let)	10	
Mladostniki (15 – 19 let)	12 (moški)	15 (ženske)
Odrasli (25 – 51)	10 (moški)	15 (ženske)

3.1.2.2. CINK

Vsebnost cinka je pri odraslem človeku okoli 2 g, pri čemer je koncentracija v posameznih organih zelo različna. Okoli 70 % cinka se nahaja v kosteh, koži in laseh. Telo ne vsebuje nobenih velikih zalog cinka, ki bi jih lahko mobiliziralo ob premajhni preskrbi, zato je potreben stalen vnos.

Cink v presnovi izpolnjuje specifične funkcije kot sestavina ali aktivator številnih encimov v presnovi beljakovin, ogljikovih hidratov, maščob, nuklenskih kislin, hormonov in receptorjev. Sodeluje pri skladiščenju insulina v imunskem sistemu.

Pri hudem pomanjkanju cinka se lahko pojavljajo zaostajanja v rasti, motnje pri reprodukcijskih funkcijah, upočasnjeno celjenje ran in oslABLjenje imunskega sistema (Anderluh, 2009).

Tabela 7: Priporočeni vnosi cinka (Referenčna vrednost hranil: Ministrstvo za zdravje, 2004)

STAROST	CINK mg/dan	
Dojenčki (4 – 12 mesecev)	2	
Otroci (7 – 10 let)	3	
Mladostniki (15 – 19 let)	10 (moški)	7 (ženske)
Odrasli (25 – 51)	10 (moški)	7 (ženske)

3.1.2.3. KROM

V telesu odraslega človeka je od 5 do 10 mg kroma, koncentracija v krvi je od 5 do 10 µg/ml. Krom je v telesu potreben za pravilno delovanje insulina, sodeluje v kontroli nivoja holesterola v plazmi in nastajanju glikogena (Sollner Dolenc, 2001).

Trivalentni krom deluje kot pospeševalec metabolizma glukoze preko ojačanja učinka insulina. Tako pozitivno vpliva na odzivnost celic na insulin pri diabetesu tipa 2. V prehranskih dopolnilih je prisoten trivalentni krom v različnih oblikah (Anderluh, 2009).

Krom tekmuje z železom za vezavo na transportni protein transferin, vendar tudi visoki odmerki kroma bistveno ne vplivajo na absorpcijo in prenos železa. Nasprotno, prekomeren vnos železa lahko povzroči slabšo absorpcijo kroma. Absorpcijo kroma močno izboljša koaplifikacija vitamina C (Anderluh, 2009). Dokazov o toksičnosti trivalentnega kroma ni. Kot karcinogen je znan heksavalentni krom. Izpostavljenost prašnatim delcem, ki vsebujejo heksavalentni krom, lahko povzroča pljučnega raka in kožno vnetje. Kronična izpostavljenost

nizkim dozam kromovih spojin (VI) vodi v blage motnje jetrnih funkcij in jetrne spremembe, npr. hepatitis (Anderluh, 2009).

Tabela 8: Ocenjene vrednosti za primerne vnose kroma (Referenčna vrednost hranil: Ministrstvo za zdravje, 2004)

STAROST	KROM $\mu\text{g}/\text{dan}$
Dojenčki (4 – 12 mesecev)	20 – 40
Otroci (7 – 15 let)	20 – 100
Odrasli (25 – 51)	30 – 100

4. MATERIALI IN METODE

4.1. VZORCI

4.1.1. VULKANSKI PRAH

Za vzorec smo izbrali vulkanski prah (Schindeles MineralienTM). Po navedbah proizvajalca naj bi šlo za prah iz vulkanske kamnine, bogat z minerali. Prah naj bi bil sestavljen iz 26 različnih prvin, od katerih so največkrat omenjeni kalcij, železo, kalij, magnezij, cink in silicijeva kislina. Po navedbah spremnega lista naj bi bil vulkanski prah predvsem vir Si-kislina, Fe in Mg. Za proizvajalca je svoje izvedensko mnenje podal ing. dr. Erik Mikura, gradbeni geolog: "Kamnina znamke Schindele's MineralienTM je vulkanski stožec iz metamorfne kamnine paragnajs amfibolitnega facies, ki je nastal zaradi lomljenja zemeljske skorje. Sestava v tej obliki je edinstvena na svetu. Za učinek kamninske moke je poleg vsebnosti mineralov pomemben predvsem postopek ločevanja mineralov oziroma pretvorba v druge minerale tako, da se sprostijo posebni atomi in molekule. Vsebuje minerale, kot so silicij, kalij, železo, magnezij, kalcij, natrij, fosfor in aluminij, pa tudi kovinske elemente v sledeh, kot so mangan, cink, bor, vanadij, baker, krom, kobalt, nikelj, titan, niobij, molibden, srebro, selen idr."

Odvzeti so bili štiri vzorci vulkanskega prahu (Schindele's MineralienTM), dva iz različnih polnitev in znotraj vsake od polnitev po dva vzorca. Označe vzorcev pomenijo prva polnitev, prvi vzorec (vulkanski prah 1.1.), prva polnitev, ponovljeni vzorec (vulkanski prah 1.2.), druga polnitev, prvi vzorec (vulkanski prah 2.1.) in druga polnitev, drugi vzorec (vulkanski prah 2.2.). Mineralno sestavo dveh vzorcev (vulkanski prah 1.1. in 2.2.) smo določili z rentgensko difrakcijsko metodo (XRD), kemično sestavo vseh štirih pa z rentgensko fluorescenčno metodo (XRF). Vzorec vulkanski prah 1.1. smo za kontrolo zanesljivosti XRF poslali na kemijsko analizo tudi v laboratorij ACME v Kanado.

4.1.2. KORALNI KALCIJ V PRAHU

Za vzorec smo izbrali koralni kalcij v prahu proizvajalca NutriLAB. Proizvajalec vzorec opisuje kot originalni koralni kalcij iz japonskega otočja Okinawa, ki ga pridobivajo nad morsko gladino. Korale, ki se nahajajo nad morsko gladino naj bi bile manj onesnažene oziroma naj bi vsebovale manj težkih kovin, zato jih ni potrebno toplotno obdelati. Navajajo, da je koralni kalcij nad morsko gladino tudi bolj čist in naraven, saj ne vsebuje kamenčkov, morskih lupin

ali ostankov različnih morskih organizmov, poleg tega pa je njegovo pridobivanje veliko bolj ekološko, saj ne uničuje koral v tolikšni meri kot pridobivanje kalcija pod morsko gladino. Po navedbi proizvajalca (spremni list NutriLAB) je vzorec sestavljen iz kalcija in magnezija. Vzorec koralnega kalcija v prahu (koralni kalcij 1 in 2) smo analizirali s praškovno rentgensko difrakcijsko metodo (XRD) in kemijsko z rentgensko fluorescenčno analizo (XRF).

4.1.3. FUNKCIONALNI ŽVEČILNI GUMI

Za vzorec smo izbrali funkcionalni žvečilni gumi Oi FeelGood proizvajalca Fertin Pharma (del skupine Bagger-Sorensen). Proizvajalec izdelek poimenuje tudi stisnjeni žvečilni gumi oz. »compressed gum«. Žvečilni gumi je sestavljen iz dveh plasti - gumijeve baze in plasti z vsebino aktivnih substanc. Proizvajalec navaja, da dodajanje sestavin na različne plasti in prilagajanje sestave gumi baze omogoča nadzorovano sproščanje arom, sladil in učinkovin. Vse sestavine telo absorbira skozi ustno sluznico, pri čemer učinkovine direktno preidejo v krvni obtok. Po navedbi proizvajalca (spremni list Fertin Pharma) vzorec sestavljajo krom, biotin in tiamin, L-karitin, svetol (ekstrakt zrn zelene kave).

Funkcionalnega žvečilnega gumija (Oi Feel Good proizvajalca Fertin Pharma) zaradi glazirnih sredstev in gumijastega polnila ni bilo mogoče streti v praškovni vzorec. Neuprašen funkcionalni žvečilni gumi smo zato neposredno analizirali na beli (oi bela) in zeleni (oi zelena) strani. Mineralno sestavo smo določali z XRD, kemijsko z XRF.

4.2. METODE

Mineralno sestavo vzorcev smo analizirali na Naravoslovnotehniški fakulteti, s praškovno rentgensko difrakcijsko metodo (XRD) in kemijsko z rentgensko fluorescenčno analizo (XRF). En vzorec vulkanskega prahu (Schindeles Mineralien) smo poslali tudi v ACME laboratorij v Kanado.

Vzorke za mineraloško analizo s praškovno rentgensko difrakcijsko metodo smo v ahatni terilnici zdrobili na zrnavost < 0,063 mm. Za praškovno metodo smo potrebovali < 2 mg posameznega vzorca.

Rentgenogrami so bili posneti na difraktometru znamke Phillips PW3710. Naprava deluje z bakreno rentgensko cevjo pri napetosti 10 mA in moči 10 kV.

Difraktograme sem rešila z računalniškim programom PANalytical X'pert HighScore Plus.

Za analizo z XRF smo vzorce pripravili na enak način kot pri praškovni rentgenski difrakciji.

Za določanje vsebnosti prvin smo uporabili način »mining« in »soil«.

Mining način daje boljše rezultate za glavne (Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, SiO_2 , TiO_2 , Cl), soil za sledne prvine (Au, Ba, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, S, Sr, Th, V, Zn).

V laboratoriju ACME v Kanado smo poslali vzorec, na katerem je bila opravljena analiza z metodo ICP-ES (induktivno vezana plazma – emisijska spektrometrija). Za analizo glavnih prvin so 0,2 g vzorca talili z 1,2 g LiB_2 in raztopili v 100 ml 5 % HNO_3 , izmerili pa z metodo ICP-ES (induktivno vezana plazma – emisijska spektrometrija). Analizo slednih prvin in REE so izmerili z metodo ICP-MS (induktivno vezana plazma – masna spektroskopija). LOI so določili z izgubo teže vzorca po eni uri segrevanja pri temperaturi 100 °C.

Točnost analize XRF sem preverjala s primerjavo z mednarodnimi referenčnimi standardi za nist-1d (apnenec), agv-1 (andezit) in g-2 (granit), za katere obstajajo predpisane vrednosti za posamezne prvine.

([http://crystal.usgs.gov/geochemical reference standards/archived cert.html](http://crystal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/archived_cert.html), 30.7.2014).

Rezultate za točnost smo izračunali po enačbi:

$$\text{točnost} = \frac{\text{izmerjeni standard} - \text{predpisani standard}}{\text{predpisani standard}} \times 100$$

Izmerjeno vrednost lahko upoštevamo, ko meritev ne odstopa od določenega standarda za več kot 30 %. Razlike med izmerjenimi in predpisanimi vrednostmi so majhne (tabela 9) pri tistih standardih, ki po materialu ustrezajo analiziranim snovem, zato lahko meritve XRF upoštevamo. Enako velja za analitiko laboratorija ACME.

Natančnost analitike, ki smo jo ocenili iz razmerja vrednosti ponovitev istega vzorca, je zelo dobra. Vzorec v analizi zagotovo ni bil kontaminiran, ker so vrednosti »praznih vzorcev« vedno izredno nizke.

Tabela 9: Delež odstopanja v % med predpisano in izmerjeno vrednostjo za standarde (nist-1d, agv-1, g-2) pri XRF

nist-1d	Mn	S			
Izmerjeno	226	716			
Predpisano	209	1028			
Točnost	8	-30			
	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Izmerjeno	38749	3472	530751	5614	2865
Predpisano	40800	3010	528500	5260	3191
Točnost	-5	15	0	7	-10

agv-1	Ba	Nb	Zr	Sr	Rb	Pb	Zn
Izmerjeno	1338	13	215	661	66	37	85
Predpisano	1230	15	227	660	67	36	88
Točnost	9	-12	-5	0,2	-1	3	-3
	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
Izmerjeno	574071	7420	41204	149248	66296		
Predpisano	580000	15300	49400	171500	67700		
Točnost	-1	-51	-16	-13	-2		

g-2	Ba	Zr	Sr	Rb	Pb	Zn	V
Izmerjeno	1798	309	484	170	27	84	513
Predpisano	7808	309	478	170	30	86	36
Točnost	-77	0	1	0	-9	-2	1325
	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
Izmerjeno	689173	4842	15917	138280	25851		
Predpisano	691400	7500	19600	153900	10700		
Točnost	0	-35	-19	-10	142		

5. REZULTATI IN RAZPRAVA

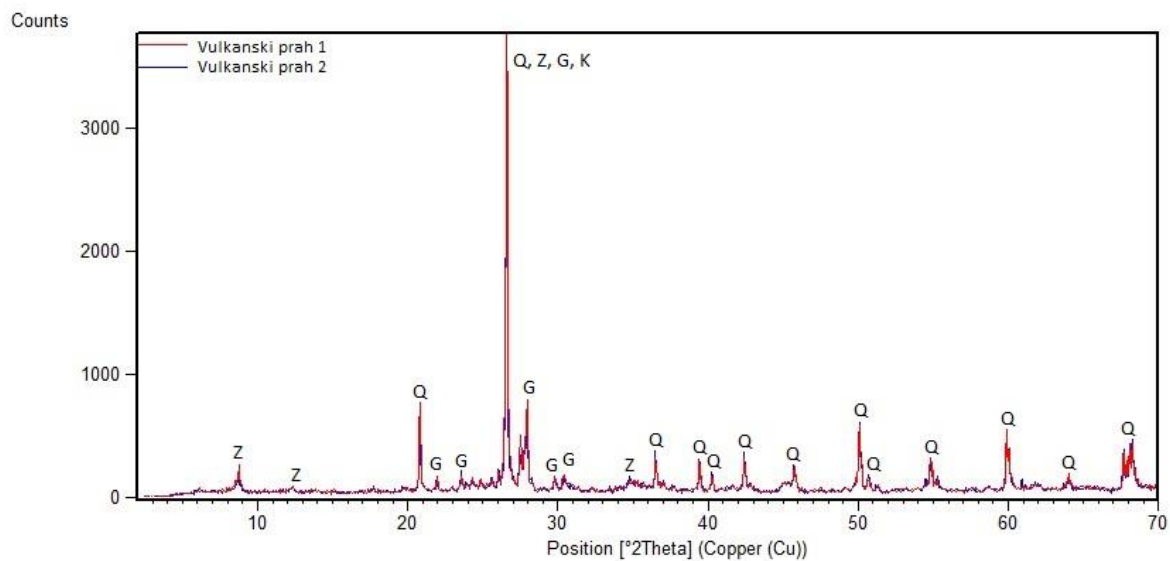
5.1 VULKANSKI PRAH

5.1.1 MINERALNA SESTAVA

Vulkanski prah sestavljajo kremen, zeoliti in kislilni plagioklazi. Iz primerjave difraktogramov analiziranih vzorcev vulkanskega prahu 1 in 2 (slika 1) je razvidno, da je mineralna sestava obeh vzorcev enaka, kar kaže na veliko homogenost materiala. Analiza mineralne sestave se v veliki meri ujema z navedbami proizvajalca. Mineralna sestava ustreza spremenjenim kislilnim magmatskim kamninam. Vzorec bi zaradi vsebnosti kislilnih plagioklazov kot metamorfno kamnino poimenovali gnajs. Prisotnost zeolitov kaže na nizko stopnjo metamorfoze, ker je nastanek zeolitnega faciesa vezan na nizko stopnjo termične metamorfoze pri 200 – 300 °C in 10^8 Pa do 3×10^8 Pa (Kralj, 1997). V skupino zeolitov uvrščamo niz mineralov alumosilikatov alkalij in zemljoalkalij. Spadajo med palične silikate ali tektosilikate. Sestavlja jih 4, 6, 8, 10 ali 12 obročev SiO_4^{4-} tetraedrov, med katerimi so kanali. Naravni zeoliti imajo v svoji sestavi disperzijsko vezano vodo. Zaradi razpršenosti vode med mineralnimi celicami je vezava le-te šibka. Mineral ima tako sposobnost reverzibilne hidratacije, ne da bi pri tem prišlo do spremembe kristalne strukture. Zeoliti se zaradi svoje porozne skeletne strukture in močno izražene sorpcijske sposobnosti ionov in molekul na principu molekularnega sita uporabljajo na področju gradbeništva, industrije cementa, kemijske industrije, nekovinske industrije, agroživilstva, ekologije in zdravstva (Obal et al., 1992).

Tudi v Sloveniji so kamnine, ki vsebujejo zeolite. Značilni so za zgornjeoligocenske Smrekovške predornine in triasne piroklastične kamnine Zaloške gorice. Nastanek zeolitov je vezan na delovanje hidrotermalnih raztopin, ki so nastajale s pregrevanjem pornih vod v vulkanoklastičnih sedimentih, ko je vanje intrudirala andezitna magma. Med zeoliti Smrekovškega podgorja je najbolj pogost laumontit, ki se najpogosteje pojavlja kot žilni mineral ali porni cement, ponekod lahko nadomešča tudi prvotno sestavo kamnine. Drugi zeoliti so heulandit in klinoptilolit (Kralj, 1997).

V nahajališču Zaloška Gorica pri Žalcu pridobivajo andezitni tuf, ki ga v 50 % sestavljajo naravni zeoliti. Obal et al. so raziskovali možnosti uporabe naravnih zeolitov iz Zaloške gorice za čiščenje odpadnih voda s povečano vrednostjo ionov kovin. V raziskavi so dobili pozitivne rezultate za Pb, Zn, Cu, Ni in Fe. Pri Cr je otežena sorpcija posledica njegove valence (Obal et al, 1992).



Slika 1: Primerjava difraktogramov vulkanskega prahu 1 in 2

Tabela 10: primerjava ACME in XRF rezultatov za vzorec vulkanski prah 1

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Ba	Cr	Rb	Sr	Zn	Zr
ACME	67,5	15,3	5,2	1,4	0,9	3,4	0,6	0,04	738	75	142	135	83	207
XRF	65,9	15,2	5,5	1,3	0,7	3,5	0,8	0,02	958	54	145	117	81	186
XRF:ACME	2,4	0,3	-4,9	8,2	18,7	-1,4	-16,7	66,7	-23,0	38,9	-2,1	15,4	2,5	11,3

Tabela 11: Vrednosti vzorcev, pridobljene z rentgensko fluorescenčno metodo (XRF) za okside

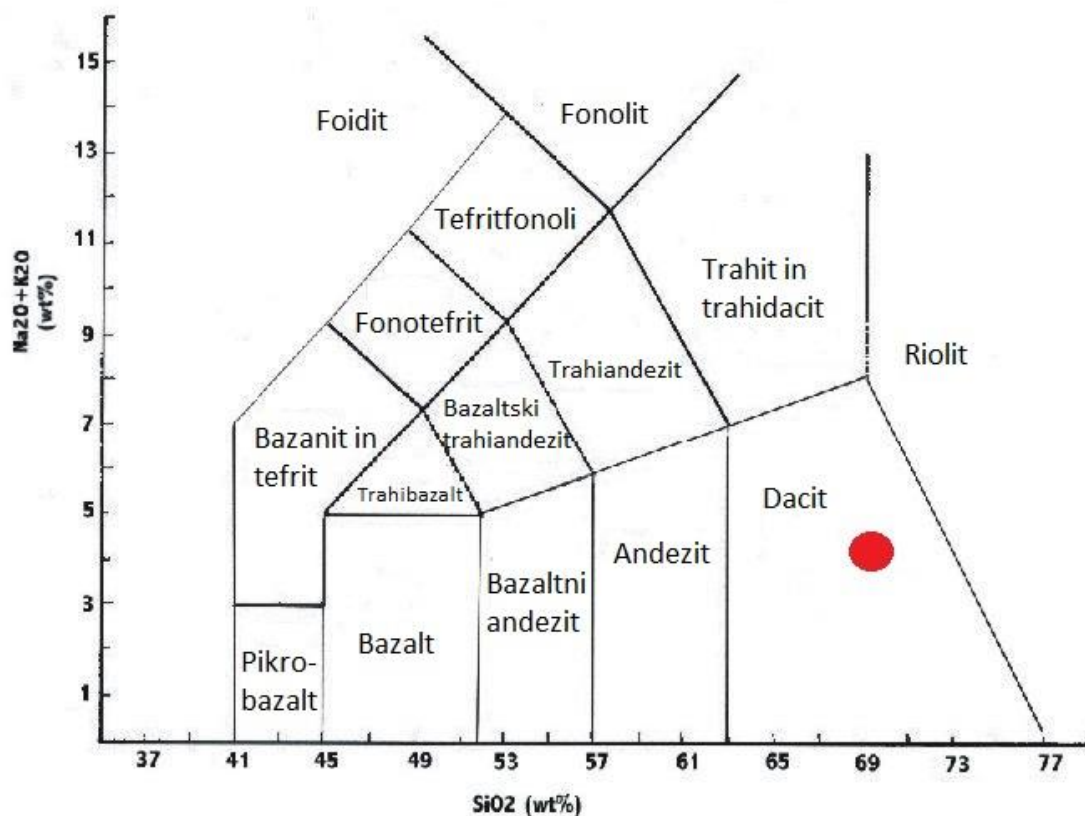
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Na ₂ O
V.P. - ACME	67,58	15,26	5,25	1,45	0,89	3,43	0,65	0,04	2,02
Vulkanski prah 1.1.	65,97	15,21	5,52	1,34	0,75	3,48	0,78	0,03	
Vulkanski prah 1.2.	65,26	14,81	5,39	1,28	0,77	3,49	0,78	0,04	
Vulkanski prah 2.1.	64,48	15,59	5,59	1,59	0,74	3,4	0,80	0,04	
Vulkanski prah 2.2.	63,90	15,43	5,59	1,44	0,73	3,35	0,78	0,04	
Koralni kalcij 1	0,20	0,05	0,02	0,18	55,08	0,14	0,01	0,02	
Koralni kalcij 2	0,22	0,08	0,03	0,16	56,03	0,07	0,01	0,02	
Gumi - bela	0,40	0,00	0,00	0,06	0,01	<LOD	0,02	0,07	
Gumi – zelena 1	6,50	0,09	0,06	2,30	0,15	<LOD	0,66	2,18	
Gumi – zelena 2	6,60	0,10	0,06	2,40	0,14	<LOD	0,66	1,98	

Tabela 12: Vrednosti vzorcev, pridobljene z rentgensko fluorescenčno metodo (XRF) za sledne prvine

	Ba	Cr	Rb	Sr	Zn	Zr
V.P. - ACME	738	75	142	135	83	207
Vulkanski prah 1.1.	958	54	145	117	81	186
Vulkanski prah 1.2.	899	42	143	116	86	191
Vulkanski prah 2.1.	900	40	140	120	89	172
Vulkanski prah 2.2.	977	23	141	119	91	171
Koralni kalcij 1	502	< LOD	2	216	10	< LOD
Koralni kalcij 2	527	< LOD	< LOD	220	9	< LOD
Gumi - bela	< LOD	264	3	4	< LOD	4
Gumi – zelena 1	< LOD	< LOD	8	4	< LOD	3
Gumi – zelena 2	< LOD	< LOD	7	4	< LOD	3

5.1.2 KEMIČNA SESTAVA

Rezultati v tabeli 11 kažejo, da v vzorcu prevladuje SiO_2 , ki mu sledijo Al_2O_3 , Fe_2O_3 in MgO . Po diagramu TAS - Total Alkalies Silica (Le Bas et al., 1986) smo ga uvrstili med dacite (slika 2). Homogenost vzorca znotraj pakiranja in med pakiranj je dobra. Odstopanja med vsebnostmi prvin iz dveh različnih polnitev ter znotraj ene polnitve so majhna (tabela 11 in 12). Glede na rezultate ACME nobena od slednih prvin ne presega dovoljene količine dnevnega vnosa. Glede na rezultate XRF bi lahko bile povišane vsebnosti Cd in Ni, točnost analitike za obe prvini pa je slaba, zato smo ju že predhodno odstranili iz interpretacije. Proizvajalec kot priporočeni dnevni vnos navaja 4 g vulkanskega prahu.



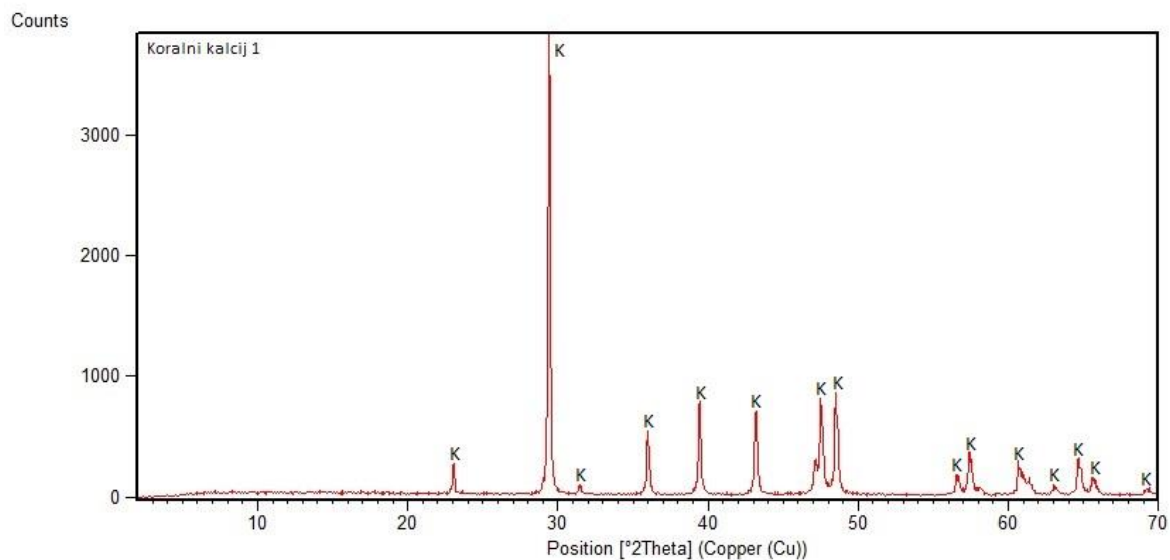
Slika 2: TAS diagram (Le Bas et al., 1986)

5.2 KORALNI KALCIJ

5.2.1 MINERALNA SESTAVA

Mineralna sestava koralnega kalcija (NutriLAB) razvidna z difraktogramom, na sliki 3 je kalcit. Drugih mineralov z rentgensko difrakcijsko metodo nismo zaznali. Rezultat je pričakovan, saj so koralni grebeni sestavljeni pretežno iz tega minerala (McLane, 1995).

Koralni grebeni so vrsta karbonatne tvorbe z ogrodjem iz organizmov. Recentne koralne grebene gradijo korale in koralne alge, v preteklosti so jih gradile različne skupine nevretenčarjev. Ogrodje s skeleti gradijo korale, povezujejo, inkrustirajo in utrdijo ga kalcitne alge in briozoi. Organizmi so ohranjeni v poziciji rasti z masivno teksturo in brez plastnatosti. Koralni grebeni najbolje uspevajo pri temperaturi vode 25 °C, globini vode okoli 10 m, stalni slanosti (brez večjih nihanj), veliki aktivnosti valovanja in majhnemu dotoku terigenega materiala. Grebeni najpogosteje nastajajo na robovih šelfov (McLane, 1995). Koralni grebeni so torej kopaste tvorbe na morskem dnu in ne rastejo nad morsko gladino. Nad morsko gladino se lahko pojavi del grebena, ki ga imenujemo koralni otok ali atol (Pavšič, 2006).



Slika 3: Difraktogram koralnega kalcija

5.2.2 KEMIČNA SESTAVA

V koralnem kalciju med oksidi glavnih prvin prevladuje CaO (tabela 11). Njegova vsebnost kaže, da je apnenec v vzorcu koralnega kalcija zares čist, 99,84 % CaCO₃. Proizvajalec v sestavi vzorca navaja tudi delež magnezija. Magnezija je XRF analiza zaznala izredno malo, kar je lahko posledica meje detekcije inštrumenta. Koncentracije slednih prvin (tabela 12) so lahko posledica nadomeščanja glavnih prvin v kristalni rešetki. Nadomeščajo se lahko prvine s podobnim atomskim radijem ali nabojem, v kalcitu se Ca²⁺ izmenjuje s Sr²⁺. Glede na obe ponovljeni analizi koralnega kalcija je material zelo homogen, saj med njima ni večjih odstopanj.

Enako vlogo, kot jo ima koralni kalcij, bi kot prehransko dopolnilo lahko imeli tudi drugi dovolj čisti apnenci ali marmorji. Karbonatne kamnine zavzemajo skoraj polovico ozemlja v Sloveniji, samo apnenci 35 % (Gams, 1974). V karbonatnih kamninah prevladujejo minerali kalcit, dolomit, magnezit, aragonit in organski skeleti iz kalcita in aragonita, kot primesi pa kremen, glinenci, kalcedon, anhidrit, limonit, pirit in glavkonit (Gregorčič, 1969). Mineraloško čisti apnenci vsebujejo od 55 do 56 % CaO (kalcit z do 0,5 mol % MgCO₃), kar pomeni, da so kemično zelo čisti (Ogorelec, 2009).

Koralni kalcij bi lahko pridobivali v Sloveniji iz jurskih grebenskih apnencev, ki se raztezajo v 15 do 20 km širokem pasu od Soške doline do Bele Krajine in se nadaljujejo na Hrvaško, v Bosno in v Črno goro. Greben je rasel na robu dinarske karbonatne platforme. Grebenski apnenci na območju Trnovskega gozda so nastajali v oxfordiju in kimmeridgiju. Debelina grebenskih apnencev je več kot 200 m, iz česar lahko sklepamo, da se je sočasno z rastjo grebena morska gladina dvigala tako, da je morsko dno ostajalo ves čas na optimalni globini. Do lokalnega dviganja morske gladine je prišlo zaradi evstatičnega dviga morske gladine po vsem svetu in hkrati počasnega tonjenja dinarske karbonatne platforme. Koralni greben je na koncu kimmeridgija odmrl zaradi znižanja morske gladine (Turnšek, 1997).

Jarc in Mirtič (2005) sta na podlagi mineralne sestave podali različne vrednosti za čistost nekaterih slovenskih apnencev. Za raziskavo sta izbrali sivi, rdeči in rožnati različek hotaveljskega apnenca, lesnobrdski in lipiški apnenec. Analizirani slovenski apnenci so razmeroma čisti; vsebujejo preko 91 mas.% CaCO₃. Sivi različek hotaveljskega apnenca cordevolske starosti je zelo čist CaCO₃ in vsebuje le 0,36 mas.% magnezija. Različek rdečega hotaveljskega apnenca vsebuje 0,27 mas.% magnezija in 0,33 mas.% železa. V lesnobrdskem apnencu cordevolske starosti, je analiza pokazala čisti CaCO₃ z nekoliko več fosforja (0,08 mas. % P₂O₅). Zgodnjekredni lipiški apnenec sestavlja 99 mas.% CaCO₃, 0,3 mas.% magnezija v sparitnih in 0,5 mas.% v mikritnih delih (Jarc in Mirtič, 2005).

Podobno kot apnenca bi lahko uporabljali nekatere slovenske marmorje. Jarc in Zupančič (2006) sta ugotovili, da na Pohorju prevladujejo relativno čisti kalcitni marmorji z mešano homeo do heteroblastično strukturo in mozaičnim videzom ter lečami dolomita. Karbonatnih mineralov je nad 95 % (Jarc in Zupančič, 2006).

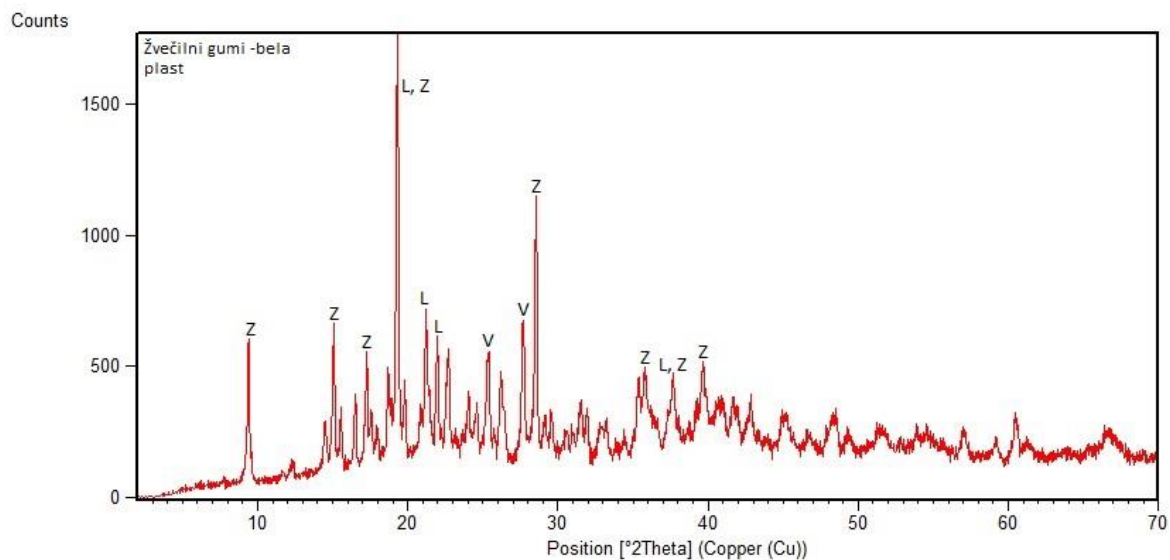
Čistost nekaterih slovenskih apnencev in marmorjev ter vzorca koralnega kalcija je primerljiva.

5.3. FUNKCIONALNI ŽVEČILNI GUMI

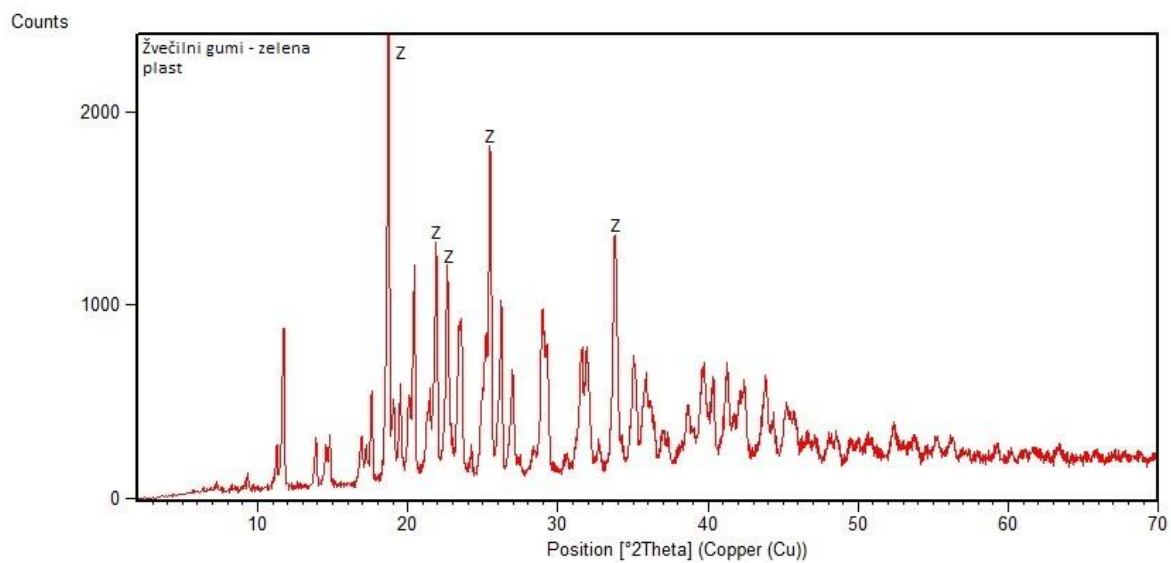
5.3.1 MINERALNA SESTAVA

V mineralni sestavi funkcionalnega žvečilnega gumija (Oi Feel Good)) so lojevec, vermikulit, zeolit na beli plasti (slika 4) in zeolit na zeleni plasti (slika 5). Prisotnost lojevca je z vrstično elektronsko mikroskopijo na osnovi energijske disperzije (SEM/EDS) potrdil tudi dr. Miloš Miler (osebna komunikacija).

Določitev mineralne sestave vzorca je zaradi prisotnih organskih spojin pomanjkljiva, saj je znanje geologa na tem področju nezadostno, da bi lahko smiselno rešili rentgenski difraktogram. Proizvajalec kot snov, ki je nosilec kroma, navaja kromov pikolinat.



Slika 4: Difraktogram funkcionalnega žvečilnega gumija - bela plast



Slika 5: Difraktogram funkcionalnega žvečilnega gumija - zelena plast

5.3.2 KEMIČNA SESTAVA

Vsebnost prvin je podana v tabelah 11 in 12. Med slednimi prvinami odstopa koncentracija kroma. Izmerjena koncentracija kroma v enem žvečilnem gumiju (2 g) je približno 265 µg. Koncentracija na embalaži za dve tableti (4 g) naj bi bila 100 µg, kar naj bi ustrezalo 250 % priporočenega dnevnega vnosa.

Šestvalentni krom je karcinogen, medtem ko trivalentni krom uporabljajo v prehranskih dopolnilih zaradi sposobnosti pospeševanja metabolizma glukoze. Uporablja se ga v različnih oblikah - kromov klorid, nikotinat, pikolinat ali kvas z visoko vsebnostjo kroma. Odmerki v posameznih pripravkih so največkrat med 50 - 200 µg, preračunano na elementarni krom. Kromov nikotinat in pikolinat imata višjo biološko uporabnost kot ustrezen klorid, vendar se zadnje čase njuna uporaba opušča zaradi toksičnih lastnosti pikolinata (Anderluh, 2009).

6. ZAKLJUČKI

Mineralna sestava vulkanskega prahu so kremen, zeoliti in kisli plagioklazi. Rentgenska difraktograma dveh vzorcev sta enaka, kar kaže na homogenost materiala. Glede na razmerje med SiO_2 in K_2O in Na_2O smo vzorec umestili med dacite. Glede na prisotnost zeolitov bi šlo lahko tudi za nizko metamorfno kamnino. Zaradi vsebnosti glincev bi vzorec kot metamorfno kamnino poimenovali gnajs. Rezultati geokemije iz laboratorijev ACME in XRF se ujemajo za večino prvin, izjama sta MnO in Cr . Raziskave so pokazale, da analizirana vzorca v veliki meri vsebujejo zeolite. Zeoliti se v industriji uporabljajo predvsem zaradi sposobnosti absorpcije in velike kapacitete ionske izmenjave. V prehranskih dopolnilih so tako popularni, ker naj bi z vezavo strupenih snovi ščitili organizem in izboljšali detoksikacijo organov. V Sloveniji bi zeolite za potrebe prehranskih dopolnil morda lahko pridobivali iz nahajališča Zaloška Gorica pri Žalcu.

Vzorec koralnega kalcija sestavlja kalcit. Tudi XRF analiza je pokazala 55,72 % CaO , kar preračunano v CaCO_3 pomeni, da gre za 99,84 % čisti apnenec. Prisotnost slednih prvin, npr. Sr^{2+} , lahko pripisujemo nadomeščanju glavnih prvin s sledno v kristalni rešetki. Apnenci v Sloveniji so razmeroma čisti in bi lahko konkurirali vzorcu koralnega kalcija. Najboljši približek bi bil hotaveljski apnenec cordevolske starosti, ki ima 99,64 % CaCO_3 .

Analiza funkcionalnega žvečilnega gumija je na različnih straneh pokazala različno sestavo. Belo plast sestavljajo lojvec, vermikulit in zeolit, zelena plast je sestavljena iz zeolitov. Z XRF smo na beli plasti določili povišano vsebnost kroma. Koncentracija kroma v vzorcu je 265 μg in je previsoka glede na ocenjene vrednosti za primerne vnose kroma. Proizvajalec kot nosilec kroma navaja kromov pikolinat, ki se zaradi toksičnih lastnosti v prehranski industriji vedno manj uporablja.

7. VIRI IN LITERATURA

- Anderluh, M. Mikroelementi med prehodnimi elementi: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2009
- Caballero, B. Guide to nutritional supplements. Elsevier Ltd., Oxford, 2009. ISBN 978-0-12-375109-6
- Debeljak, B. Prehranska dopolnila: svetovanje obiskovalcu lekarne: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2001
- deMan, J.M. Principles of food chemistry – Third Edition. Springer. New York, 1999. ISBN 978-1-4614-6390-0
- Doljak, B. Vitamini skupine B za zdrav razvoj: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2009
- Emerton, V., Choi, E. Essential guide to food additives. Leatherhead Food International Ltd, 2008. ISBN 978-1-905224-50-0
- Fuge, R. Anthropogenic sources. Essentials of medical geology – impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic Press, 2005. 43-60 str. ISBN 0-12-636341-2
- Gams, I. Kras: zgodovinski, naravoslovni in geografski oris. Slovenska matica, Ljubljana, 1997
- Garrett, R. G. Natural distribution and abundance of elements. Essentials of medical geology – impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic Press, 2005. 17-42 str. ISBN 0-12-636341-2
- Gobec, S. Vitamini kot zdravila in prehranska dopolnila: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2001
- Gregorčič, V. Nastanek tal na triadnih dolomitih (soil formation on the triassic dolomites). Geologija, 12 201-230, Ljubljana, 1969
- Holland, H. D., Turekian, K. K., Schlesinger, W. H. Treatise on Geochemistry, vol. 8 Biogeochemistry. Elsevier Ltd., Oxford, 2004. ISBN 0-08-043751-6
- Jarc, S., Mirtič, B. Vpliv mineralne sestave in strukture na obstojnost apnencev kot naravnega kamna. RMZ – Materials and Geoenvironment, Vol. 52, No. 4, pp. 687-709, 2005
- Jarc, S., Zupančič, N. Mineraloške, petrografske in geokemične značilnosti pohorskega marmorja. Geološki zbornik 19. Oddelek za geologijo. Ljubljana, 2007
- Kralj, P. Zeoliti v vulkanoklastičnih kamninah smrekovškega podgorja (severna Slovenija). GEOLOGIJA 40, 247-281, Ljubljana, 1997. doi:10.5474/geologija.1997.012
- Krbavčič, A., Mlinarič, A. Etični in zakonodajni vidik učinkovin v prehranskih dopolnilih: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2001

- Kumar, S. Sodium. Lancet 352. 1998. 220-228. V knjigi referenčne vrednosti za vnos hranil. Ljubljana: Ministrstvo za zdravje, 2004. ISBN 961-6523-00-7
- McLane, M. Sedimentology. Oxford University Press, 1995. ISBN 978-0195078688
- Mlinarič, A., Kristl, J., Prehranska dopolnila – zdravila ali hrana: zbornik. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2001/2002. ISBN 961-6378-02-3
- Obal, M., Rozman, S., Jager, R., Kolenc, M., Osojnik, A. Naravni zeoliti v procesih čiščenja odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin. Kovine, zlitine, tehnologije, letnik 26, številka 1, 2., str. 234 – 239, 1992
- Ogorelec, B. Spodnje jurske plasti v Preserju pri Borovnici. GEOLOGIJA 52/2, 193-204, Ljubljana, 2009. doi:10.5474/geologija.2009.019
- Ottaway, P. B., Food fortification and supplementation – Technological, safety and regulatory aspect. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England, 2008. ISBN 978-1-84569-144-8
- Pavšič, J. Geološki terminološki slovar. Založba ZRC. Inštitut za slovenski jezik Frana Ramovša. 2006. ISBN 978-961-6568-84-5
- Pokorn, D. Interna medicina, Prehrana. Littera picta, Ljubljana, 2005. ISBN 961-6030-56-6
- Raspor, P. Definicije funkcionalnih živil in varnostni vidik funkcionalne prehrane: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2010
- Referenčne vrednosti za vnos hranil. Ljubljana: Ministrstvo za zdravje, 2004. ISBN 961-6523-00-7
- Roškar, R. Železo in baker v bioloških sistemih, zdravilih in prehranskih dopolnilih: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2009
- Sollner Dolenc, M. Vloga mineralov in elementov v sledovih: članek. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2001
- Turnšek, D. Mezozojske korale Slovenije. Založba ZRC, Znanstvenoraziskovalni center SAZU, Ljubljana, 1997. ISBN 961-6182-44-7
- Vovk, T., Obreza, A. Prehranska dopolnila 1 : minerali in vitamini : podiplomsko izobraževanje : zbornik. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2009. ISBN 978-961-6378-20-8
- Vovk, T., Obreza, A. Prehranska dopolnila 2 : strokovno izobraževanje: zbornik. Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2010. ISBN 978-961-6378-31-4
- Williams, R. J. P. Uptake of elements from a chemical point of view. Essentials of Medical Geology. Elsevier Academic Press, 2005. 61-85 str. ISBN 0-12-636341-2
- Uradni list RS, št. 68/1996

7.1. INTERNETNI VIRI

- Avulaa, B., Wanga, Y., Duzgoren-Aydina, N. S., Khan, I. A. Inorganic elemental composition of commercial multivitamin/mineral dietary supplements: Application of collision/reaction cell inductively coupled-mass spectroscopy. *Food Chemistry*, Volume 127, Issue 1, 1 July 2011, Pages 54–62 (Received 29 September 2010, Accepted 17 December 2010, Available online 24 December 2010) [online]. Dostopno na svetovnem spletu: < http://web.njcu.edu/faculty/naydin/Uploads/reprint-food_chemistry_-duzgoren-aydin.pdf >
- Direktiva evropskega parlamenta [online]. Dostopno na svetovnem spletu: < http://ec.europa.eu/food/food/labellingnutrition/supplements/index_en.htm >
- Predpisani standardi avg-1[online]. Dostopno na svetovnem spletu: < http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/andesite1.html >
- Predpisani standardi g-2 [online]. Dostopno na svetovnem spletu: < http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/granite.html >
- Predpisani standardi nista-1d [online]. Dostopno na svetovnem spletu: < <http://www.speciation.net/Database/Materials/National-Institute-of-Standards-and-Technology-NIST/SRM-1d--Limestone-Argillaceous-;i823> >
- Uradni listi Republike Slovenije – PRAVILNIK o prehranskih dopolnilih [online]. Citirano 2.7.2014. Dostopno na svetovnem spletu: < <http://www.uradnilist.si/1/objava.jsp?urlurid=20132603> >