# Određivanje koncentracije teških metala u biljci čunjasti repušac (Bunias erucago L.)

**Dadić, Ena**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:257948

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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

# ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA U BILJCI ČUNJASTI REPUŠAC (*Bunias erucago* L.)

**ZAVRŠNI RAD**

**ENA DADIĆ**
**Matični broj: 1151**

**Split, listopad 2019.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**
**SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA**

# ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA U BILJCI ČUNJASTI REPUŠAC (*Bunias erucago* L.)

**ZAVRŠNI RAD**

**ENA DADIĆ**
**Matični broj: 1151**

**Split, listopad 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**
**ORIENTATION: ENVIRONMENTAL PROTECTION**

# DETERMINATION OF HEAVY METALS CONCENTRATIONS IN PLANT ČUNJASTI REPUŠAC (*Bunias erucago* L.)

**BACHELOR THESIS**

**ENA DADIĆ**
**Parent number: 1151**

**Split, October 2019.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša**

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta.

**Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac**

**Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Lea Kukoč Modun, dr. sc. Maja Biočić, asistentica**

# ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA U BILJCI ČUNJASTI REPUŠAC (*Bunias erucago* L.)

Ena Dadić, 1151

**Sažetak:**

U ovom završnom radu ispitivane su kemijske karakteristike uzoraka korijena, stabljike, lista i cvijeta čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) koji pripada porodici Brassicaceae. Koncentracije zadanih teških metala u uzorcima određene su tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije. Najniže određene koncentracije zadanih teških metala izmjerene su za kadmij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku korijena (0,3060 mg $kg^{-1}$), te prelazi graničnu vrijednost propisanu pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminata u hrani. Najviše koncentracije zadanih teških metala određene su za aluminij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku korijena (2027,35 mg $kg^{-1}$).

**Ključne riječi:** *Bunias erucago* L., korijen, stabljika, list, teški metali, atomska apsorpcijska spektrometrija

**Rad sadrži:** 37 stranica, 21 slika, 15 tablica, 16 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

| | |
|---|---|
| 1. izv. prof. dr. sc. Ivica Blažević | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član |
| 3. doc. dr. sc. Maša Buljac | član - mentor |

**Datum obrane:** 23. 10. 2019.

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology Split**
**Undergraduate study of Chemical Technology, orientation: Enviromental protection**

**Scientific area:** Natural sciences
**Scientific field:** Chemistry
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19.

**Mentor: Maša Buljac, PhD, Assistant Professor**

**Technical assistance: Lea Kukoč Modun**, **PhD, assistant prof., Maja Biočić, PhD, assistant**

# DETERMINATION OF HEAVY METALS CONCENTRATIONS IN PLANT ČUNJASTI REPUŠAC ( *Bunias erucago* L.)

Ena Dadić,1151

**Abstract:**

In this bachelor thesis the chemical characteristics of four different plant parts (root, steam, leaf and flower) of *Bunias erucago* L., which belong to the Brassicaceae family were investigated. The concentrations of the selected heavy metals in the samples were determined by atomic absorption spectrometry. The lowest quantificated concentrations of selected heavy metals were measured for cadmium, the concentration of which reached the highest value in the root sample (0.3060 mg $kg^{-1}$) and exceed the toxicity limit of cadmium in the edible plants. The highest concentrations of the selected heavy metals were quantificated for aluminum, the concentration of which reached the highest value in the root sample (2027.35 mg $kg^{-1}$).

**Key words:** *Bunias erucago* L., root, stem, leaf, heavy metals, atomic absorption spectrometry
**Thesis contains:** 37 pages, 21 figures, 15 tables, 16 literature references
**Original in:** Croatian
**Defence committee:**

| | |
|---|---|
| 1. Ivica Blažević, PhD, Associate Professor | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assistant Professor | member |
| 3. Maša Buljac, PhD, Assistant Professor | member - supervisor |

**Defence date:** 23. 10. 2019.
**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split**,** Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za Kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac, u razdoblju od siječnja do listopada 2019. godine.*

*Rad je financiran od projekta BioSMe (IP-2016-06-1316) financiranog od Hrvatske zaklade za znanost.*

*ZAHVALA*

*Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na stručnoj pomoći i savjetima tijekom izvedbe ovog završnog rada.*

*Također veliko hvala doc. dr. sc. Lei Kukoč-Modun na izvršenim mjerenjima koncentracija teških metala korištenjem AAS i asistentici dr. sc. Maji Biočić na savjetima.*

*Veliko hvala mojoj sestri Petri,Tomi, prijateljima: Anastaziji,Gajskom, Lauri, Teodori, Emi, Jeleni, Petri, Željani, Lukaču, Anji i roditeljima koji su vjerovali u mene i bili mi velika podrška tijekom studiranja.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Cilj ovog rada bio je odrediti koncentracije zadanih teških metala u uzorcima korijena, stabljike, lista i cvijeta čunjastog repušca.
Pri izradi završnog rada bilo je potrebno:

- Pripremiti uzorke za kemijsku analizu
- Odrediti koncentracije odabranih teških metala u uzorcima.

**SAŽETAK**

U ovom završnom radu ispitivane su kemijske karakteristike uzoraka korijena, stabljike, lista i cvijeta čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) koji pripada porodici Brassicaceae. Koncentracije zadanih teških metala u uzorcima određene su tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije. Najniže određene koncentracije zadanih teških metala izmjerene su za kadmij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku korijena (0,3060 mg $kg^{-1}$), te prelazi graničnu vrijednost propisanu pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminata u hrani. Najviše koncentracije zadanih teških metala određene su za aluminij, čija koncentracija doseže najvišu vrijednost u uzorku korijena (2027,35 mg $kg^{-1}$).

**Ključne riječi:** *Bunias erucago* L., korijen, stabljika, list, teški metali, atomska apsorpcijska spektrometrija

**SUMMARY**

In this bachelor thesis the chemical characteristics of four different plant parts (root, steam, leaf and flower) of *Bunias erucago* L., which belong to the Brassicaceae family were investigated. The concentrations of the selected heavy metals in the samples were determined by atomic absorption spectrometry. The lowest quantificated concentrations of selected heavy metals were measured for cadmium, the concentration of which reached the highest value in the root sample (0.3060 mg $kg^{-1}$) and exceed the toxicity limit of cadmium in the edible plants. The highest concentrations of the selected heavy metals were quantificated for aluminum, the concentration of which reached the highest value in the root sample (2027.35 mg $kg^{-1}$).

**Key words**: *Bunias erucago* L., root, stem, leaf, heavy metals, atomic absorption spectrometry

**SADRŽAJ**

UVOD ..... 1
**1. OPĆI DIO** ..... 2
1.1. ČUNJASTI REPUŠAC (*Bunias erucago* L.) ..... 3
1.2. TEŠKI METALI ..... 4
1.3. BILJKA KAO HIPERAKUMULATOR TEŠKIH METALA IZ TLA ..... 6
1.3.1. Kadmij ..... 6
1.3.2. Krom ..... 7
1.3.3. Željezo ..... 7
1.3.4. Olovo ..... 7
1.3.5. Nikal ..... 8
1.3.6. Aluminij ..... 8
1.4. ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA ..... 8
1.4.1. PROCES ATOMSKE APSORPCIJE ..... 9
1.4.2. OSNOVNE KOMPONENTE INSTRUMENTACIJE ZA AAS ..... 9
1.4.3. ELEKTROTOPLINSKA ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA U GRAFITNOJ PEĆI ..... 10
**2. EKSPERIMENTALNI DIO** ..... 12
2.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE ..... 13
2.2. KEMIJSKE ANALIZE ..... 13
2.2.1. PRIPREMA OTOPINA ..... 13
2.2.1.1. PRIPRAVA OTOPINE HCl ..... 13
2.2.1.2. PRIPRAVA OTOPINE $HNO_3$ ..... 13
2.2.2. PRIPREMA UZORAKA ..... 14
2.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA TEŠKIH METALA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM ..... 17
2.3.1. APARATURA ..... 17
2.3.2. Kadmij (Cd) ..... 18
2.3.3. Krom (Cr) ..... 19
2.3.4. Željezo (Fe) ..... 20

2.3.5. Olovo (Pb) ..... 21
2.3.6. Nikal (Ni) ..... 22
2.3.7. Aluminij (Al) ..... 23
**3. REZULTATI I RASPRAVA** ..... 24
3.1. MJERENJA ..... 25
3.1.1. Kadmij ..... 27
3.1.2. Krom ..... 29
3.1.3. Željezo ..... 30
3.1.4. Olovo ..... 31
3.1.5. Nikal ..... 32
3.1.6. Aluminij ..... 33
**4. ZAKLJUČAK** ..... 34
**5. LITERATURA** ..... 35

# UVOD

Čunjasti repušac (*Bunias erucago* L.) spada u jednogodišnje ili dvogodišnje zeljaste biljke iz porodice kupusnjača (Brassicaceae). Rasprostranjen je u južnoj Europi, a u Hrvatskoj se nalazi jedino u primorskom području. Raste na sunčanim i suhim staništima, na neobrađenim i siromašnim tlima, suhim livadama i uz putove. Jestivi dijelovi biljke su: mladi izdanci i listovi, koji se beru prije nego što biljka procvate, te korijen. Mogu se jesti u sirovi ili kuhani.[1]

Danas se sve više ispituje utjecaj teških metala na pojedine biljke. Ispituju se posebno afinitet prema teškim metalima i otpornost pojedinih biljaka prema štetnim posljedicama koje uzrokuju teški metali. Često se istražuju biljke čije bi se sposobnosti akumulacije teških metala mogle iskoristiti za dekontaminaciju tla zagađenih teškim metalima.[2]

Zbog sve većeg antropogenog utjecaja svakodnevno u okoliš dospijevaju velike količine teških metala. Onečišćenje tla teškim metalima nastupa kad je udio teškog metala u tlu u količini koja dovodi do mjerljivih poremećaja neke od funkcija tla. Gledajući utjecaj na biljke teški metali dijele se na: mikroelemente (željezo, mangan, bakar, cink, molibden, nikal) i toksične elemente (kadmij, živa, krom, olovo).[3]

Tlo je posebno zanimljiv medij za istraživanje teških metala. U tlu se nalaze teški metali iz prirodnih izvora, ali i teški metali koji su dospjeli u tlo antropogenim utjecajem. Neki teški metali pripadaju grupi biogenih elemenata i u maloj su koncentraciji nužni, ali drugi teški metali štetni su za biljke i životinje, kao i za čovjeka jer dolazi do njihove bioakumulacije.[3]

Upravo zato nužno je kontrolirati razine koncentracija teških metala u tlu i biljnim sustavima te uslijed toga stupaju na snagu razni pravilnici u kojima se definiraju dopuštene koncentracije različitih zagađivača među kojima se nalaze i teški metali, poput Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani.[4]

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. ČUNJASTI REPUŠAC (*Bunias erucago* L.)

Čunjasti repušac (*Bunias erucago* L.) spada u jednogodišnje ili dvogodišnje zeljaste biljke iz porodice kupusnjača (Brassicaceae). Poznat je i pod narodnim imenima: pakoleć i bunijad. Stabljika je prekrivena dlakama, uspravna, razgranata i naraste do 60 cm visine. Donji dio stabljike hrapav je i ljubičaste boje. Prizemni su listovi duguljasti, perasto razdijeljeni i tupo nazubljenih rubova. Listovi na stabljici su postupno sve manji i cjelovitiji. Cvjetovi se nalaze na dužim stapkama, gdje su skupljeni u žute rahle grozdaste cvatove sa 4 vjenčića, veličine oko 1 cm. Cvjetovi su dvospolni, pa se vjenčić sastoji od 4 žute latice i 6 prašnika. Cvate od svibnja do kolovoza. Plodovi su nepravilni, dugi 8 – 12 mm, s 3 – 4 odjeljka koji sadrže sjemenke. Sjemenke dozrijevaju od srpnja do rujna. Čunjasti repušac rasprostranjen je u južnoj Europi, a u Hrvatskoj se nalazi jedino u primorskom području. Raste na sunčanim i suhim staništima, na neobrađenim i siromašnim tlima, suhim livadama i uz putove. Razlikujemo ga od orijentalnog repušca (*Bunias orientalis*) jer ima kraće latice, jajolik plod i listove nazubljenih rubova. Jestivi dijelovi biljke su: mladi izdanci i listovi, koji se beru prije nego biljka procvate, te korijen. Mogu se jesti sirovi ili kuhani.[1] U tablici 1. prikazana je sistematika čunjastog repušca.

**Tablica 1.** Sistematika čunjastog repušca[1]

| Taksonomska kategorija | Naziv |
|---|---|
| Carstvo (regnum) | Plantae |
| Red (tribus) | Brassicales |
| Porodica (familia) | Brassicaceae |
| Rod (genus) | *Bunias* |
| Vrsta (species) | *Bunias erucago* |



**Slika 1.** Čunjasti repušac[1]

## 1.2. TEŠKI METALI

Prema kemijskoj definiciji teški metali su prijelazni metali kojima je gustoća veća od 5 g $cm^{-3}$. U biološkom smislu teški metali su metali i metaloidi koji pri niskim koncentracijama mogu biti toksični za biljke, životinje i ljude.

Dijele se na: 1. Esencijalne, koji su neophodni za rast i normalnu funkciju metabolizma (Cu, Co, Fe, Mo, Ni i Zn) i 2. Neesencijalne, koji u bilju nemaju značajniju fiziološku ulogu (As, Cd, Hg, Pb, Se). Prevelike koncentracije mogu dovesti do negativnih posljedica, kao što su trovanje i remećenje raznih metaboličkih procesa u biljci.[2]

Veliki problem predstavlja njihova mogućnost akumulacije u masnim tkivima, kostima, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem, mozgu i drugim organima, dlakama ili centralnom živčanom sustavu, gdje mogu uzrokovati teške bolesti, kod ljudi i životinja.[5]

Kod biljaka toksičnost teških metala uzrokuje povećanje proizvodnje reaktivnih kisikovih jedinki, što se očituje smetnjama pri transportu elektrona, najviše na membranama kloroplasta. Takvo povećanje reaktivnih kisikovih jedinki također

uzrokuje oksidacijski stres, koji uzrokuje lipidnu peroksidaciju, pogoršanje bioloških makromolekula, razdvajanja membrana, ionskog propuštanja i pucanja DNA lanaca.[2]

Teški metali u okoliš dospjevaju najčešće zbog ljudskih djelatnosti. Nastaju kao nusprodukti u industrijskim postrojenjima, nalaze se u samim proizvodima (npr. pesticidi, mineralna gnojiva, deterdženti, baterije, aditivi, itd), ispuštaju se izgaranjem fosilnih goriva, u rudnicima, također se javljaju i zbog prirodnih djelovanja (npr. erupcija vulkana, raspadanje stijena, itd). Najčešće odlaze u atmosferu u obliku finih čestica, gdje se mogu zadržavati ili transportirati na veće udaljenosti pa se samim time kontaminira i područje koje je udaljeno od izvora emisije. Oborinama dospijevaju u vode i tla.[6]

Kontaminacija biljaka ovisi o fiziološkim značajkama samih biljaka, uvjetima uzgoja, značajkama tla, meteorološkim uvjetima i hranjivima. Mobilnost kontaminanata ovisi o njihovim vrstama i pH vrijednostima tla.[5]

Kisela sredina tla uzrokuje pojavu iona teških metala, koji lako dospijevaju u biljku. U neutralnom i blago lužnatom tlu teški metali prelaze u hidrokside. Daljnjim povećavanjem pH vrijednosti prelaze u netopljive hidrokside, također ako je povišen sadržaj karbonata u tlu, teški metali se inaktiviraju, odnosno postaju teško dostupni biljkama.[6]

Poljoprivredno se zemljište smatra onečišćenim kad sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg $kg^{-1}$ zrakosuhog tla.[7]

**Tablica 2.** Maksimalno dopuštene količine onečišćujućih elemenata[7]

| Element | pH u tlu u 1 M otopini KCl | | |
|---|---|---|---|
| | < 5 | 5 – 6 | > 6 |
| | MDK u mg $kg^{-1}$ | | |
| Cd | 1 | 1,5 | 2 |
| Cr | 40 | 80 | 120 |
| Cu | 60 | 90 | 120 |
| Ni | 30 | 50 | 75 |
| Pb | 50 | 100 | 150 |

**Tablica 3.** MDK teških metala u hrani[4]

| Element | MDK |
|---|---|
| Cd | 0,20 |
| Pb | 0,30 |

## 1.3. BILJKA KAO HIPERAKUMULATOR TEŠKIH METALA IZ TLA

Hiperakumulator je biljka koja aktivno crpi prekomjerne količine teških metala iz tla. Teški metali ne zadržavaju se u korijenju, nego se translociraju u izdanke i akumuliraju u nadzemnim organima, pogotovo u lišću, gdje je koncentracija 100 – 1000 puta veća nego u vrstama koje nemaju sposobnost hiperakumulacije. Kod hiperakumulatorskih biljaka nema fitotoksičnog efekta jer su hipertolerantne na određene teške metale. Tri glavne karakteristike hiperakumulatora:

- pojačana razina unosa teških metala
- brži prijenos tvari iz korijena u izdanak
- naglašena sposobnost detoksifikacije i odvajanje teških metala u listovima

Hiperakumulatorskim vrstama, osim ekološkog i fiziološkoga interesa, pridaje se značajna pozornost zbog mogućnosti iskorištavanja njihovih akumulacijskih svojstava praktične primjene, kao što je fitoremedijacija zagađenih površina teškim metalima.[2]

### 1.3.1. Kadmij

Kadmij se oslobađa iz dima iz peći za proizvodnju olova i bakra te iz ostataka pri elektrolitskoj rafinaciji cinka. Kadmij se u tlima akumulira izagranjem fosilnih goriva, spaljivanjem otpada, u industriji plastike, boja i eksploziva. Sadržaj kadmija u tlima uglavnom je nizak, a kontaminaciju izazivaju mineralna, organska gnojiva i gnojiva dobivena iz kanalizacijskog mulja. Normalne koncentracije kadmija u tlu su od 0,1 do 1 mg $kg^{-1}$. Opasnost od utjecaja kadmija i drugih teških metala očituje se u kiseloj

sredini. Normalna koncentracija kadmija u biljkama iznosi 0,05 – 2 mg $kg^{-1}$, dok se toksičnost javlja pri koncentracijama višim od 3 mg $kg^{-1}$.[3]

### 1.3.2. Krom

U prirodi se krom nalazi u tlu, vulkanskoj prašini i dimu. U tlu se pojavljuje u ionskim oblicima: $Cr^{3+}$ i $Cr^{6+}$. U biljkama se koncentracija kroma kreće od 0,02 do 1 mg $kg^{-1}$, a toksični efekti javljaju se pri koncentracijama višim od 5 mg $kg^{-1}$.[3]

### 1.3.3. Željezo

Najčešći su izvori željeza u primarnim i sekundarnim mineralima (pretežno anorganske prirode). Željezo se u tlu i u biljkama nalazi u ionskim oblicima $Fe^{2+}$ i $Fe^{3+}$ ili u odgovarajućim spojevima. Biljke usvajaju željezo u njegovom ionskom obliku ili u obliku kelata, organometalnih karbonata, oksida, silikata i sulfida. Najznačajniji su minerali željeza hematit i geotit.[3]

### 1.3.4. Olovo

Najveći izvor olova u okolišu porijeklom je s prometnica. Velik dio olova oslobađa se ispušnim plinovima i deponira se do 100 metara od prometnice, što uzrokuje koncentraciju olova u biljkama i do 150 mg $kg^{-1}$. U površinskim slojevima tla vrijednosti se kreću od 2 do 100 mg $kg^{-1}$, ponekad dolazi i do ekstremnih vrijednosti od 1000 mg $kg^{-1}$. U tlu se olovo nalazi u obliku $Pb^{2+}$, kao olovo tetraetil, olovo trietil i olovo dietil. Organski oblici olova mobilniji su pa za biljku predstavljaju veći problem od ionskog olova. Olovo je snažni okolišni polutant i toksičan je u vrlo niskim koncentracijama, ne pripada skupini esencijalnih elemenata i akumulira se u različitim dijelovima biljke. Toksične posljedice koje uzrokuje olovo su: narušavanje fizioloških procesa, smanjenje vodenog potencijala, štetan utjecaj na sintezu hormona i smanjena aktivnost elektronskog transporta.[3]

### 1.3.5. Nikal

Najčešći je izvor onečišćenja tla niklom kanalizacijski mulj. Višak nikla uvjetuje deficit željeza jer spriječava njegovu translokaciju.[7] Nikal brzo gradi kelate i zamijenjuje fiziološki važne metale. Visoka koncentracija nikla u tlu smanjuje mogućnost primanja hranjiva. Sadržaj nikla u biljkama najčešće je 0,1 – 0,5 mg $kg^{-1}$. Najčešće se nakuplja u lišću i plodovima.[6]

### 1.3.6. Aluminij

Prisutnost aluminija u kiselim sredinama značajno ograničava prinose. Aluminij je jedan od sastavnih dijelova tla, prisutan je u različitim ionskim oblicima, među kojima je $Al^{3+}$ najotrovniji. Ukoliko je pH vrijednost ispod 5, $Al^{3+}$ se otapa u tlu. Korijen je najosjetljiviji na toksično djelovanje aluminija. Toksičnost aluminija očituje se oštećenjima korijena. Do oštećenja dolazi blokiranjem rasta korijena, korijen zakržlja i postaje lomljiv. Takva oštećenja korijena uzrokuju smanjen unos potrebnih hranjivih komponenata i vode.[8]

## 1.4. ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA

Atomska spektroskopija metoda je kojom se može kvantitativno i kvalitativno odrediti sedamdesetak elemenata. Karakteristike ove metode su: brzina, primjenjivost te visoka selektivnost uz prihvatljivu cijenu uređaja. Atomska spektroskopija temelji se na ultraljubičastom i vidljivom zračenju. Započinje postupkom atomizacije koja predstavlja najkritičniji dio postupka atomske spektroskopije. Atomizacija je postupak kojim se uzorak razgrađuje i prelazi u plinovite atome pri čemu se upotrebljavaju frekvencije zračenja (UV, vidljivo i X-zračenje) koje su energijski odgovarajuće za pobuđivanje elektronskih prijelaza. Podjela atomskih metoda temelji se na načinu atomiziranja uzoraka. Razlikuju se pojave: apsorpcije, fluorescencije i emisije.[9]

Porastom broja atoma analita na svjetlosnom putu, povećava se i udio apsorbiranog zračenja određene valne duljine, što je definirano apsorbancijom.

$A = \log( P0/P)$ gdje je P0 početna snaga zračenja, a P konačna snaga zračenja.

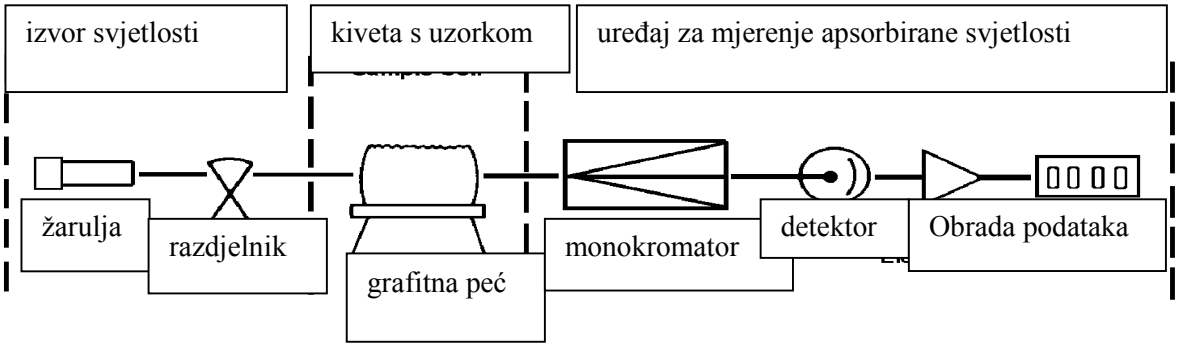
Ovisnost apsorbancije o koncentraciji prikazuje se kalibracijskim krivuljama gdje se apsorbancija računa po Beerovom zakonu: $A = a\ x\ b\ x\ c$ prema kojem je apsorbancija umnožak: a – apsorpcijskog koeficijenta (koji je konstanta za određeni element i valnu duljinu), b – duljine puta zračenja kroz uzorak (koja je konstanta i određuje se instrumetnom) i c – koncentracije analita.[10]

### 1.4.1. PROCES ATOMSKE APSORPCIJE

Kod atomske apsorpcije pri određenoj valnoj duljini mjeri se količina svjetlosti koja se apsorbira pri prolasku kroz oblak atoma. Mjerenjem količine apsorbirane svjetlosti, moguće je kvantitativno odrediti količinu prisutnog analita. Upotrebom žarulja sa šupljom katodom koje emitiraju svjetlost točno određene valne duljine moguće je specifično kvantitativno određivanje pojedinih elemenata u prisutnosti drugih. Atomski oblak potreban za mjerenje atomske apsorpcije nastaje kad se uzorku dovede dovoljno toplinske energije za disocijaciju kemijskih spojeva u slobodne atome. Otopina uzorka postavlja se na optički put instrumenta. Pravilnim temperaturnim programom većina atoma ostat će u osnovnom stanju te su sposobni apsorbirati svjetlost odabrane valne duljine iz žarulje sa šupljom katodom. Ovom se metodom na jednostavan i brz način mogu dobiti precizni rezultati.[11]

### 1.4.2. OSNOVNE KOMPONENTE INSTRUMENTACIJE ZA AAS

Svaki apsorpcijski spektrometar mora sadržavati dijelove koji ispunjavaju 3 osnovna zahtjeva izvedbe atomske apsorpcije. Mora posjedovati izvor svjetla, ćeliju za uzorak, uređaj za mjerenje apsorbirane svjetlosti.[11]




**Slika 2.** Shema optičkog puta AA spektrometra[11]

Kao izvor svjetlosti koristi se žarulja sa šupljom katodom. Ona je dizajnirana za emitiranje atomskog spektra određenog elementa. U ovisnosti o elementu koji se određuje, bira se specifična žarulja.[11] Atomizacija uzorka može se postići plamenom, elektrotoplinski i tehnikom formiranja hidrida. Tijekom procesa atomizacije bilježi se područje zračenja kao i apsorbancija svjetlosti koja predstavlja analitički signal.[10]

### 1.4.3. ELEKTROTOPLINSKA ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA U GRAFITNOJ PEĆI

U elektrotoplinski atomizator stavlja se nekoliko mikrolitara (20 μL) uzorka te provodi kroz slijedeći program:

1. sušenjenja
2. spaljivanja ili pirolize
3. atomizacije
4. čišćenja
5. hlađenja.

Sušenje se provodi pri temperaturama do 120 °C. Navedeni volumen uzorka zahtijeva vrijeme od 30 do 40 s. Pri sušenju je određen i stalni protok plina nosioca (argona). Spaljivanje se odvija pri temperaturama od 200 °C do 700 °C. Protok plina zadan je programom. Kod atomizacije temperatura je postignuta trenutno. Nakon spaljivanja, struja se ubrzano pojačava do nekoliko stotina ampera što uzrokuje povišenje temperature na 2000 °C ili 3000 °C. Atomizacija uzorka odvija se u vremenu od

nekoliko milisekundi. Od velike važnosti je da brzina stvaranja slobodnih atoma bude jednaka ili viša od brzine nestanka atoma iz optičkog puta. Zbog zadržavanja atomiziranog uzorka unutar područja optičkog puta potrebno je zaustaviti protok plina nosioca. Čišćenje se izvodi podizanjem temperature do maksimalne vrijednosti uz protok plina nosioca. Hlađenje se vrši pomoću protoka plina i rashladne vode. Temperatura unutar 20 sekundi pada s 2400 °C na 20 °C. Atomizacija se odvija u cilindričnoj grafitnoj cijevi (grafitnoj kiveti), koja je otvorena s oba kraja i u sredini sadrži šupljinu u koju se unosi uzorak mikropipetom. Grafitna kiveta duljine je oko 5 cm, a unutrašnji joj je promjer nešto manji od 1 cm. U metalnom, vodom hlađenom kućištu nalazi se par cilindričnih grafitnih kontakata na koje priliježe izmjenjiva grafitna kiveta. Zbog transverzalno grijane grafitne kivete omogućena je ravnomjerna raspodjela temperature tijekom atomizacije čime se smanjuju ili čak potpuno uklanjaju interferencije uzrokovane kondenzacijom na krajevima kivete. Koriste se dvije struje inertnog plina te obe imaju posebne funkcije pri korištenju uređaja. Vanjska struja onemogućuje ulazak zraka, a tako i spaljivanje cijevi, dok unutrašnja struja plina ulazi na oba kraja cijevi, a struji van kroz središnji otvor za uzorak te uz isključivanje zraka služi za odvođenje para koje proizvodi matrica uzorka tijekom prva dva stupnja zagrijavanja. L'vovljev podložak koji je smješten odmah ispod otvora za unošenje uzorka sprječava da prilikom naglog povišenja temperature grafitne kivete uzorak bude odmah atomiziran. Dakle, on uvjetuje pojavu atomizacije u okružju bez naglih promjena temperatura, što rezultira reproducibilnošću maksimuma. Kao izvor elektromagnetskog zračenja najčešće se koristi žarulja sa šupljom katodom koja se sastoji od volframove anode i cilindrične katode, zataljenih u staklenoj cijevi punjenoj inertnim plinom (Ar) pod niskim tlakom. Korištena katoda izrađena je od onog metala koji se analizira. Promjenom napona od oko 300 V dolazi do ionizacije argona prilikom čega kationi argona na katodu udaraju dovoljno velikom energijom za izbijanje nekolicine atoma metala zbog čega nastaje atomski oblak. Dio izbijenih atoma prijeđe u pobuđeno stanje te pri povratku u osnovno stanje emitira tipične valne duljine. Među dodatnim osnovnim dijelovima nalaze se još monokromator, koji propušta vrpcu susjednih valnih duljina te detektor koji pretvara očitano elektromagnetsko zračenje u električni napon.[10]

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE

Pri provođenju eksperimentalnog dijela korištene su navedene kemikalije:

**Tablica 4.** Korištene kemikalije

| KEMIKALIJE | MOLEKULSKA FORMULA | DOBAVLJAČ |
|---|---|---|
| klorovodična kiselina (20%) | HCl | VWR Chemicals |
| dušična kiselina (0,2%) | $HNO_3$ | Merck KGaA, Darmstadt |

## 2.2. KEMIJSKE ANALIZE

### 2.2.1. PRIPREMA OTOPINA

#### 2.2.1.1. PRIPRAVA OTOPINE HCl

Za pripravu otopine klorovodične kiseline, *w*(HCl)=20% otpipetirano je 25 mL klorovodične kiseline u odmjernu tikvicu od 50 mL te nadopunjeno ultračistom vodom do oznake.

#### 2.2.1.2. PRIPRAVA OTOPINE $HNO_3$

Za pripravu otopine dušične kiseline, *w*($HNO_3$)=0,2% otpipetirano je 2 mL dušične kiseline u odmjernu tikvicu od 1 L te nadopunjeno ultračistom vodom do oznake.

### 2.2.2. PRIPREMA UZORAKA

Ispitivane uzorke čine: korijen, stabljika, list i cvijet čunjastog repušca.



**Slika 3**. Ispitivani uzorak korijena



**Slika 4.** Ispitivani uzorak stabljike



**Slika 5**. Ispitivani uzorak lista



**Slika 6.** Ispitivani uzorak cvijeta

Uzorci su, prije vaganja, ostavljeni da se suše na zraku, a zatim stavljeni u sušionik 24 sata na 60 °C. Osušene uzorke potrebno je usitniti koristeći tarionik. Lončiće za žarenje, prije vaganja bilo je potrebno žariti na istoj temperaturi na kojoj se žari i biljka (500 °C), sat vremena. Zatim je odvagano 1,0 g suhe organske tvari (± 0,001 g) svakog pojedinačnog uzorka te standardnog referentnog biljnog materijala (BCR-679). Taj se referentni uzorak koristi pri određivanju teških metala u kupusnjačama i ima točno

određen sadržaj teških metala. Uzorci u lončićima za žarenje stavljeni su u eksikator nakon čega se nose na žarenje u laboratorijsku peć. Kad se postigla potrebna temperatura žarenja (500 °C), uzorci su stavljeni na žarenje 10 sati. Konačan izgled uzoraka treba biti pepeo svijetlosive boje bez tamnih mrlja što upućuje na to da je organska tvar iz uzoraka uklonjena.

Ohlađeni pepeo preliven je s 5 mL razrijeđene otopine HCl (20%), te ako je nužno, radi boljeg otapanja uzorak je još malo zagrijan. Dobivene otopine zatim su prenesene preko filter papira najfinijeg poroziteta do crne vrpce odmjerne tikvice od 50 mL.



**Slika 7.** Filtriranje uzoraka



**Slika 8.** Pripremljeni uzorci

Nakon hlađenja otopina, odmjerne tikvice su nadopunjene deioniziranom vodom do oznake. Prije ispitivanja uzoraka metodom AAS, dobivene otopine prebacuju se iz odmjernih tikvica u kivete te se razrjeđuju po potrebi.

Za uzorke se očekivala visoka koncentracija teških metala pa su pripremljena odgovarajuća razjeđenja uzoraka (uzorak/10). U pripremi razrijeđenih uzoraka korištena je odmjerna tikvica od 10 mL gdje je dodano 1 mL uzorka te nadopunjeno s 0,2% $HNO_3$ do oznake.

## 2.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA TEŠKIH METALA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

### 2.3.1. APARATURA



**Slika 9.** Atomski apsorpcijski spektrofotometar




**Slika 10.** Žarulje sa šupljom katodom

### 2.3.2. Kadmij (Cd)

Valna duljina (λ) = 228,8 nm

LDP (linearno dinamičko područje) = 1-12 ppb

Osjetljivost: s = 2,0 µg/L za 0,13 A-s

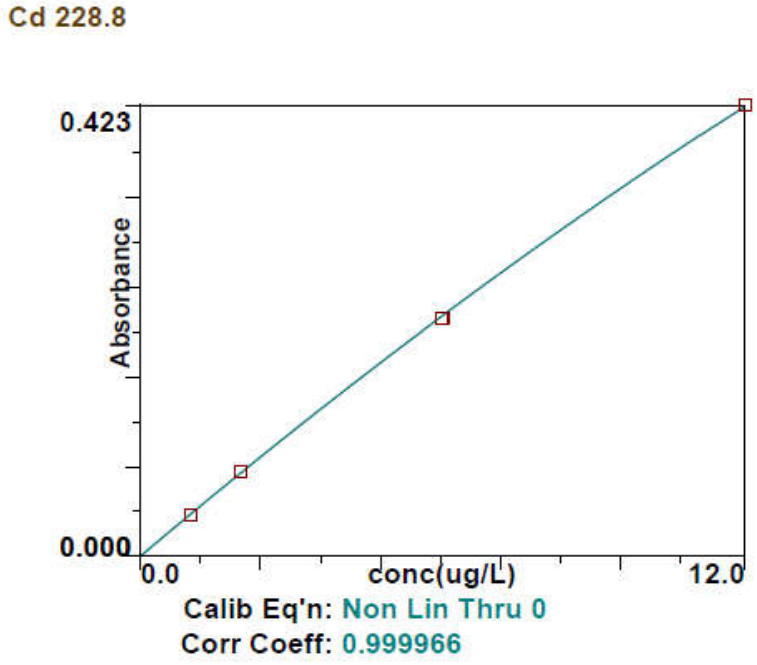
Značajne temperature:

Piroliza: 500 °C

Atomizacija: 1500 °C

**Tablica 5.** Program peći za Cd

| Korak | Temperatura (°C) | Vrijeme dosega temperature (s) | Vrijeme zadržavanja (s) | Unutarnji protok | Tip plina |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 | Argon |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 | Argon |
| 3 | 500 | 10 | 20 | 250 | Argon |
| 4 | 1500 | 0 | 5 | 0 | Argon |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argon |




**Slika 11.** Krivulja umjeravanja za kadmij

### 2.3.3. Krom (Cr)

Valna duljina (λ) = 357,9 nm

LDP (linearno dinamičko područje) = 5-60 ppb

Osjetljivost: s = 10 µq/L za 0,13 A-s

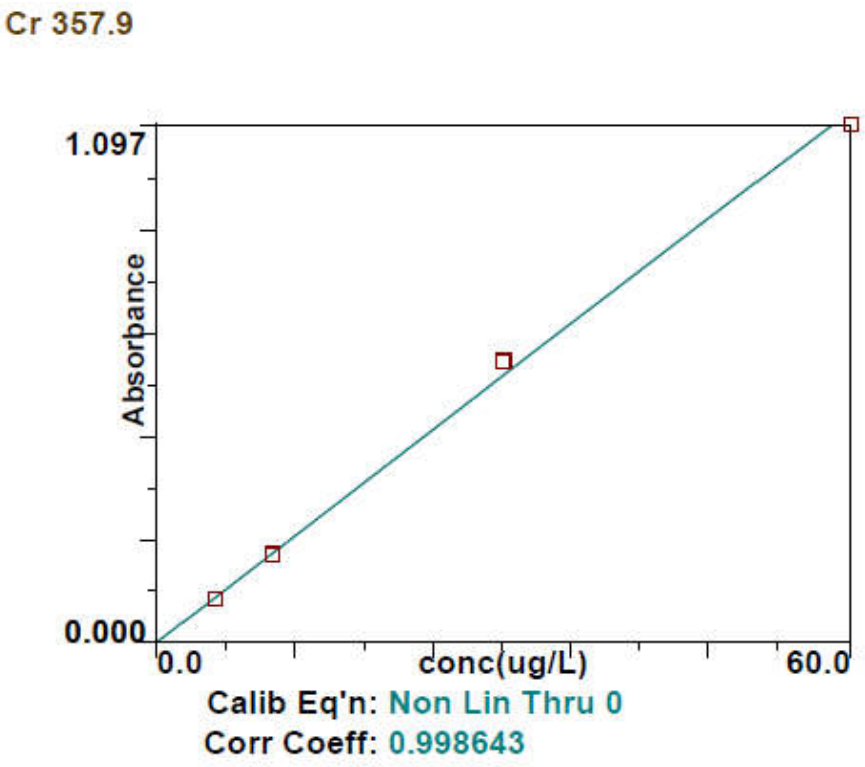
Značajne temperature:

Piroliza: 1500 °C

Atomizacija: 2300 °C

**Tablica 6.** Program peći za Cr

| Korak | Temperatura (°C) | Vrijeme dosega temperature (s) | Vrijeme zadržavanja (s) | Unutarnji protok | Tip plina |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 | Argon |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 | Argon |
| 3 | 1500 | 10 | 20 | 250 | Argon |
| 4 | 2300 | 0 | 5 | 0 | Argon |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argon |




**Slika 12.** Krivulja umjeravanja za krom

### 2.3.4. Željezo (Fe)

Valna duljina (λ) = 248,3 nm

LDP (linearno dinamičko područje) = 10-120 ppb

Osjetljivost: s = 20 µg/L za 0,15 A-s

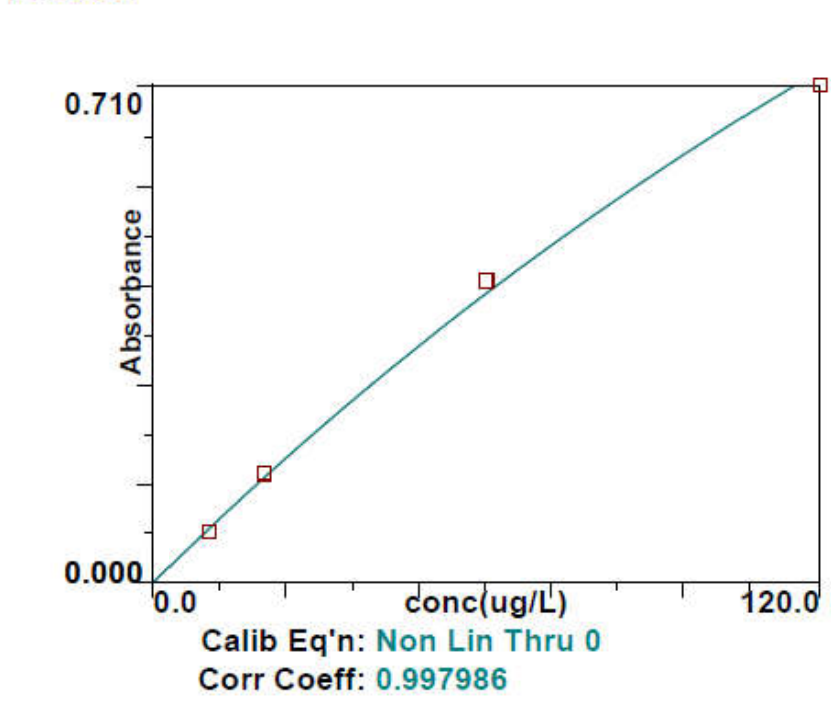
Značajne temperature:

Piroliza: 1400 °C

Atomizacija: 2100 °C

**Tablica 7.** Program peći za Fe

| Korak | Temperatura (°C) | Vrijeme dosega temperature (s) | Vrijeme zadržavanja (s) | Unutarnji protok | Tip plina |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 | Argon |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 | Argon |
| 3 | 1400 | 10 | 20 | 250 | Argon |
| 4 | 2100 | 0 | 5 | 0 | Argon |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argon |




**Slika 13.** Krivulja umjeravanja za željezo

### 2.3.5. Olovo (Pb)

Valna duljina (λ) = 283,3 nm

LDP (linearno dinamičko područje) = 25 - 300 ppb

Osjetljivost: s = 50 µg/L for 0,15 A-s

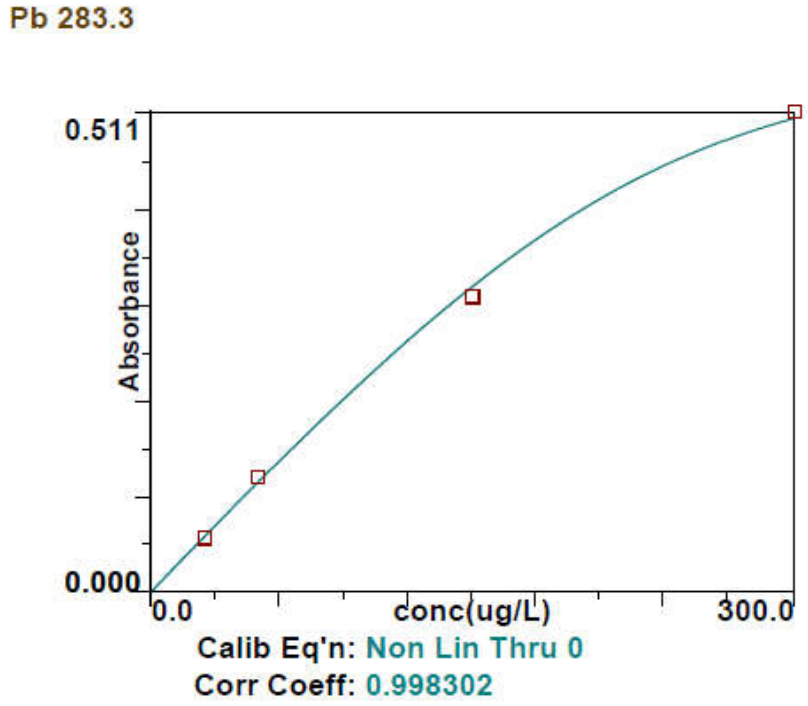
Značajne temperature:

Piroliza: 850 °C

Atomizacija: 1600 °C

**Tablica 8.** Program peći za Pb

| Korak | Temperatura (°C) | Vrijeme dosega temperature (s) | Vrijeme zadržavanja (s) | Unutarnji protok | Tip plina |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 | Argon |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 | Argon |
| 3 | 850 | 10 | 20 | 250 | Argon |
| 4 | 1600 | 0 | 5 | 0 | Argon |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argon |




**Slika 14.** Krivulja umjeravanja za olovo

### 2.3.6. Nikal (Ni)

Valna duljina (λ) = 232 nm

LDP (linearno dinamičko područje) = 25-150 ppb

Osjetljivost: s = 50 µg/L za 0,22 A-s

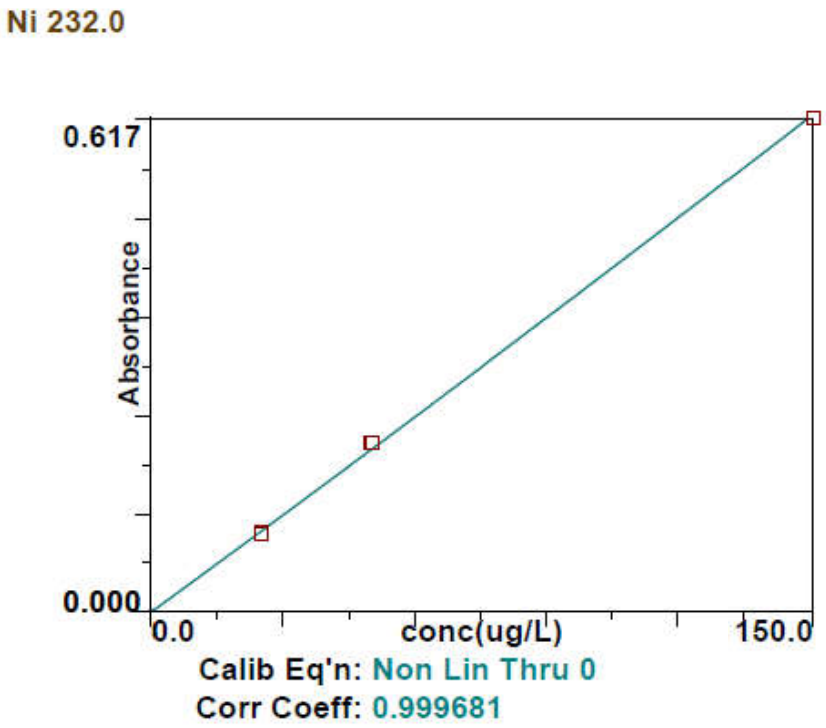
Značajne temperature:

Piroliza: 1100 °C

Atomizacija: 2300 °C

**Tablica 9.** Program peći za Ni

| Korak | Temperatura (°C) | Vrijeme dosega temperature (s) | Vrijeme zadržavanja (s) | Unutarnji protok | Tip plina |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 | Argon |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 | Argon |
| 3 | 1100 | 10 | 20 | 250 | Argon |
| 4 | 2300 | 0 | 5 | 0 | Argon |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argon |




**Slika 15.** Krivulja umjeravanja za nikal

### 2.3.7. Aluminij (Al)

Valna duljina (λ) = 309,3 nm

LDP (linearno dinamičko područje) = 15 - 180 ppb

Osjetljivost: s = 30 µg/L for 0,09 A-s

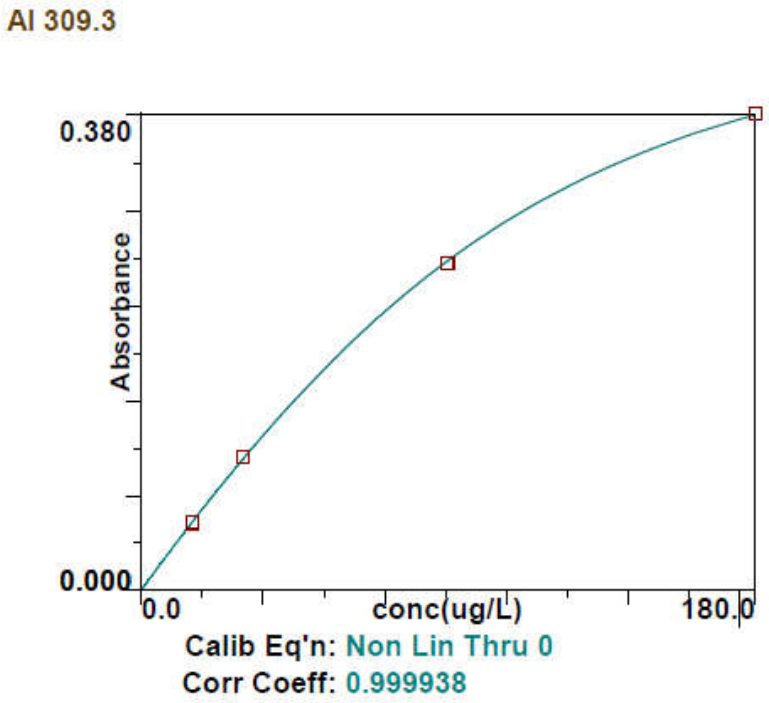
Značajne temperature:

Piroliza: 1200 °C

Atomizacija: 2300 °C

**Tablica 10.** Program peći za Al

| Korak | Temperatura (°C) | Vrijeme dosega temperature (s) | Vrijeme zadržavanja (s) | Unutarnji protok | Tip plina |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 | Argon |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 | Argon |
| 3 | 1200 | 10 | 20 | 250 | Argon |
| 4 | 2300 | 0 | 5 | 0 | Argon |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argon |




**Slika 16.** Krivulja umjeravanja za aluminij

# 3. REZULTATI I RASPRAVA

### 3.1. MJERENJA

**Tablica 4.** Srednja vrijednost masa uzoraka

| | Masa 1 | Masa 2 | Srednja masa |
|---|---|---|---|
| Stabljika | 0,9465 g | 0,9089 g | 0,9282 g |
| List | 0,8152 g | 0,7912 g | 0,8032 g |
| Cvijet | 0,8390 g | 0,6386 g | 0,7388 g |
| Korijen | 0,9773 g | 0,8979 g | 0,9376 g |

**Jednadžba proračuna:**

$$y\ [mg\ kg^{-1}] = \frac{\gamma\ [ppb = \mu g\ L^{-1}]\ x\ V_{otopine\ uzorka}\ [L]}{m_{odvaganog\ uzorka}[g]}$$

**Primjer:**

Proračun za kadmij u stabljici

m(SC14) = 0,9465 g

m(SC17) = 0,9089 g

$$y\ [mg\ kg^{-1}] = \frac{\gamma\ [ppb = \mu g\ L^{-1}]\ x\ V_{otopine\ uzorka}\ [L]}{m_{odvaganog\ uzorka}[g]}$$

$$y\ [mg\ kg^{-1}] = \frac{2{,}7850\ \mu g\ L^{-1}\ x\ 0{,}05\ L}{0.9465\ g}$$

$$y_{SC\ 14} = 0{,}1471\ \mu g\ g^{-1} = 0{,}1471\ mg\ kg^{-1}$$

$$y\ [mg\ kg^{-1}] = \frac{\gamma\ [ppb = \mu g\ L^{-1}]\ x\ V_{otopine\ uzorka}\ [L]}{m_{odvaganog\ uzorka}[g]}$$

$$y\ [mg\ kg^{-1}] = \frac{3{,}095\ \mu g\ L^{-1}\ x\ 0{,}05\ L}{0.9089\ g}$$

$$y_{SC\ 17} = 0{,}1703\ \mu g\ g^{-1} = 0{,}1703\ mg\ kg^{-1}$$

Srednja vrijednost = 0,1587 μg $g^{-1}$ = 0,1587 mg $kg^{-1}$

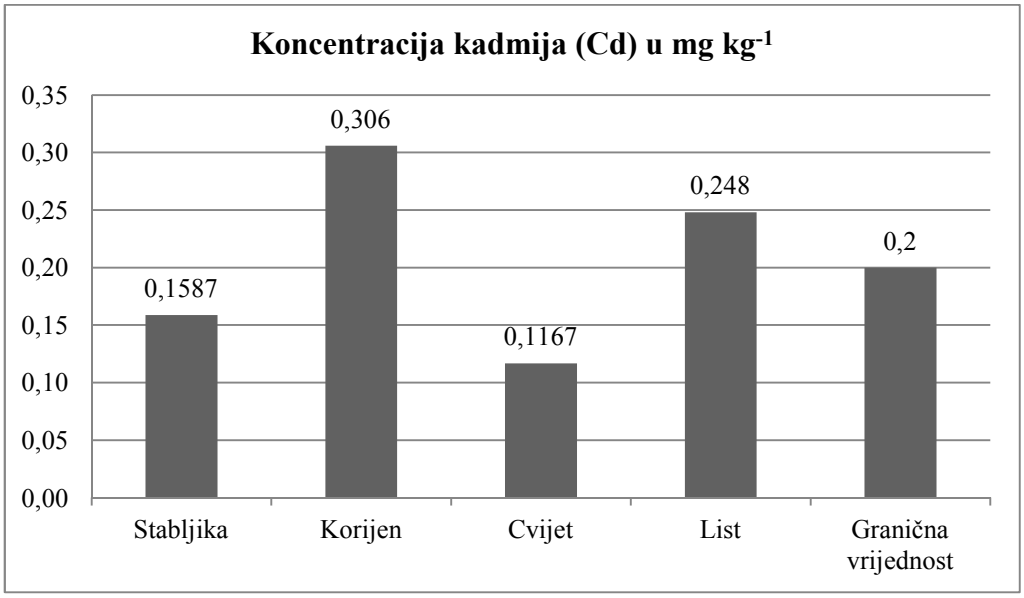
Za svaki dio biljke izmjerene su dvije vrijednosti, iz kojih se računala srednja vrijednost.

**Tablica 12.** Rezultati AAS analize

| | Kadmij (Cd) u mg $kg^{-1}$ | Krom (Cr) u mg $kg^{-1}$ | Željezo (Fe) u mg $kg^{-1}$ | Olovo (Pb) u mg $kg^{-1}$ | Nikal (Ni) u mg $kg^{-1}$ | Aluminij (Al) u mg $kg^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stabljika | 0,1587 | 0,7160 | 410,9871 | <gd | 2,4117 | 695,3817 |
| Korijen | 0,3060 | 2,0011 | 1077,7100 | <gd | 3,7717 | 2027,3489 |
| Cvijet | 0,1167 | 0,4550 | 243,6889 | <gd | / | 325,1256 |
| List | 0,2480 | 0,8605 | 577,5155 | <gd | 3,5745 | 976,1703 |
| Granična vrijednost | 0,2000 | / | / | 0,3000 | / | / |

Iz provedene AAS analize vidljivo je da su vrijednosti aluminija u biljci najveće. Najniža vrijednost koncentracije očitana je za kadmij, koji nije esencijalni element, već je pokazatelj toksičnosti. Najviše vrijednosti koncentracije teških metala dobivene su u korijenu što je i očekivano jer je korijen u izravnom kontaktu s tlom, odakle se teški metali i crpe. Visoke vrijednosti očitane su i u listovima gdje teški metali dolaze translokacijom iz korijena i zraka.

### 3.1.1. Kadmij




**Slika 17.** Koncentracija kadmija u ispitivanom uzorku

Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontamininata u hrani[4], definirana je granična vrijednost za kadmij koja iznosi 0,20 mg $kg^{-1}$, dok u ispitivanom uzorku čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) koncentracija kadmija prelazi graničnu vrijednost. Usporedbom izmjerenih vrijednosti ispitivanog uzorka lista čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) s podatcima iz literature za kupus (*Brassica oleracea* L.), koji također spada u porodicu kupusnjača (Brassicaceae*)*, vidljivo je da je izmjerena koncentracija kadmija u uzorku lista čunjastog repušca 0,2480 mg $kg^{-1}$, dok su rezultati analiza listova kupusa, provedene u:

– Splitu, pokazali nižu vrijednost koncentracije kadmija u listovima kupusa, koja je iznosila 0,11 mg $kg^{-1}$,[12]

– Varaždinu, pokazali niže vrijednost koncentracije kadmija u listovima, koja je iznosila 0,20 mg $kg^{-1}$,[13]

– Poljskoj, pokazali višu vrijednost koncentracije kadmija u listovima, koja je iznosila 0,30 mg $kg^{-1}$,[14]

– Rumunjskoj, pokazali višu vrijednost koncentracije kadmija u listovima, koja je iznosila 1,13 mg $kg^{-1}$,[15]

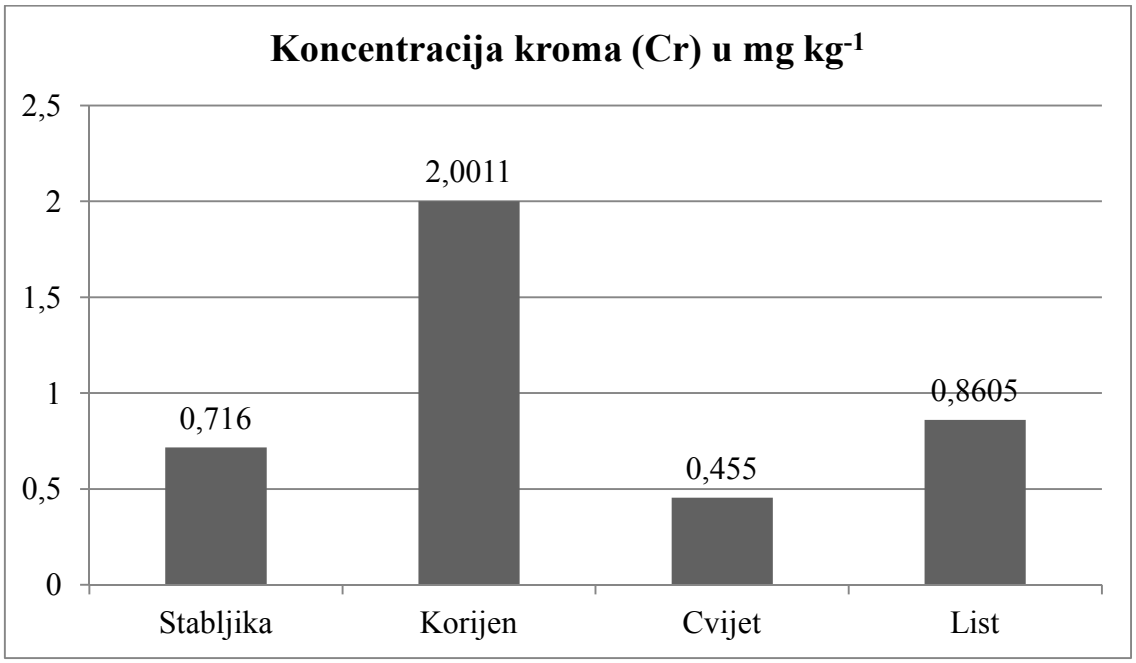
– Sjedinjenim Američkim Državama, pokazali višu vrijednost koncentracije kadmija u listovima, koja je iznosila 0,63 mg $kg^{-1}$.[16]

Usporedbom rezultata mjerenja koncetracije kadmija u uzorku kupusa (*Brassica oleracea* L.) iz Rumunjske[15] i ispitivanog uzorka čunjastog repušca, može se zaključiti da su koncentracije kadmija u svim djelovima kupusa više, nego kod čunjastog repušca.

**Tablica 13.** Usporedba koncentracije kadmija u uzorcima čunjastog repušca i kupusa[15]

| Naziv | Čunjasti repušac | Kupus |
|---|---|---|
| List | 0,2480 mg $kg^{-1}$ | 0,98 mg $kg^{-1}$ |
| Stabljika | 0,1587 mg $kg^{-1}$ | 0,28 mg $kg^{-1}$ |
| Korijen | 0,3060 mg $kg^{-1}$ | 1,13 mg $kg^{-1}$ |

### 3.1.2. Krom



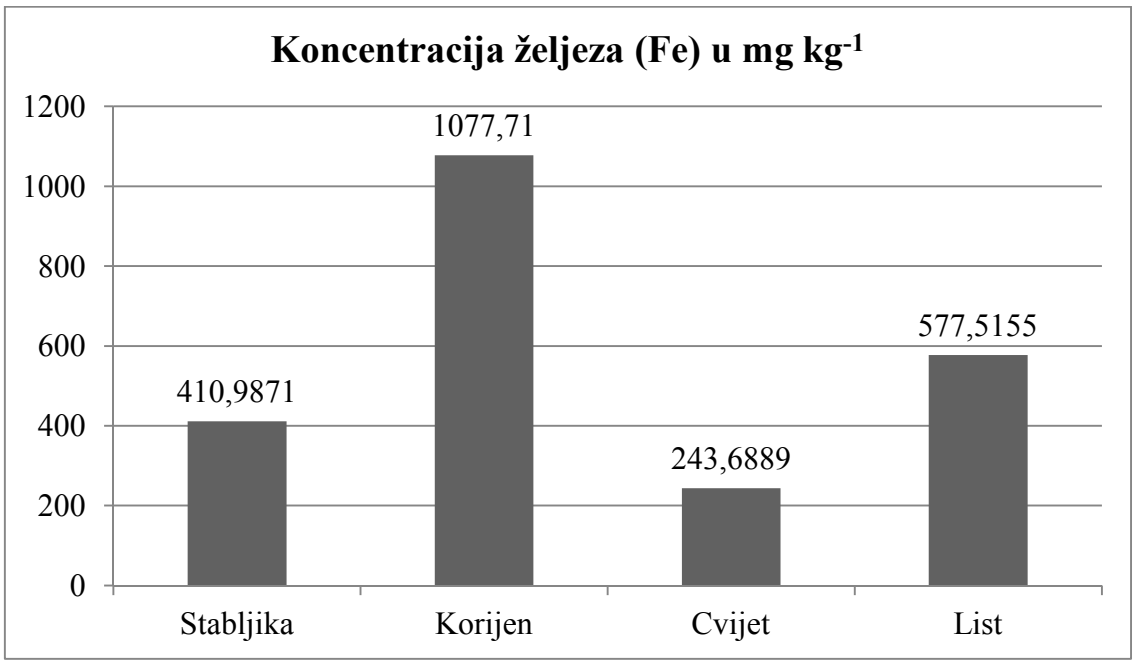

**Slika 18.** Koncentracija kroma u ispitivanom uzorku

U Republici Hrvatskoj nema određene granične vrijednosti za koncentraciju kroma u kupusnjačama. Analizama provedenim na ispitivanom uzorku listova čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) dobivena vrijednost koncetracije kroma iznosi 0,8605 mg $kg^{-1}$, dok su u analizama kupusa (*Brassica oleracea* L.) koje su provedene u:

– Splitu, izmjerene vrijednosti koncentracije kroma u listovima kupusa više, a iznose 1,075 mg $kg^{-1}$,[12]

– Sjedinjenim Američkim Državama, izmjerena koncentracija kroma u listovima kupusa je niža i iznosi 0,06 mg $kg^{-1}$.[16]

### 3.1.3. Željezo




**Slika 19.** Koncentracija željeza u ispitivanom uzorku

U Republici Hrvatskoj nije određena granična vrijednost za koncentraciju željeza u kupusnjačama.

U ispitivanom uzorku lista čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) koncentracija željeza iznosi 577,52 mg $kg^{-1}$, dok su rezultati analiza uzoraka listova kupusa (*Brassica oleracea* L.) provedeni u:

– Splitu, iznosili 18,285 mg $kg^{-1}$ što je mnogostruko manja vrijednost koncentracije željeza,[12]

– Poljskoj, iznosili 48,88 mg $kg^{-1}$ što je također mnogostruko manja vrijednost koncentracije željeza,[14]

– Rumunjskoj, iznosili 226,08 mg $kg^{-1}$, gdje su nešto veće vrijednosti.[15]

Uspoređujući rezultate ispitivanih uzoraka čunjastog repušca i kupusa iz Rumunjske[15], zaključuje se da su vrijednosti koncentracije u svim djelovima kupusa mnogostruko više kod čunjastog repušca.

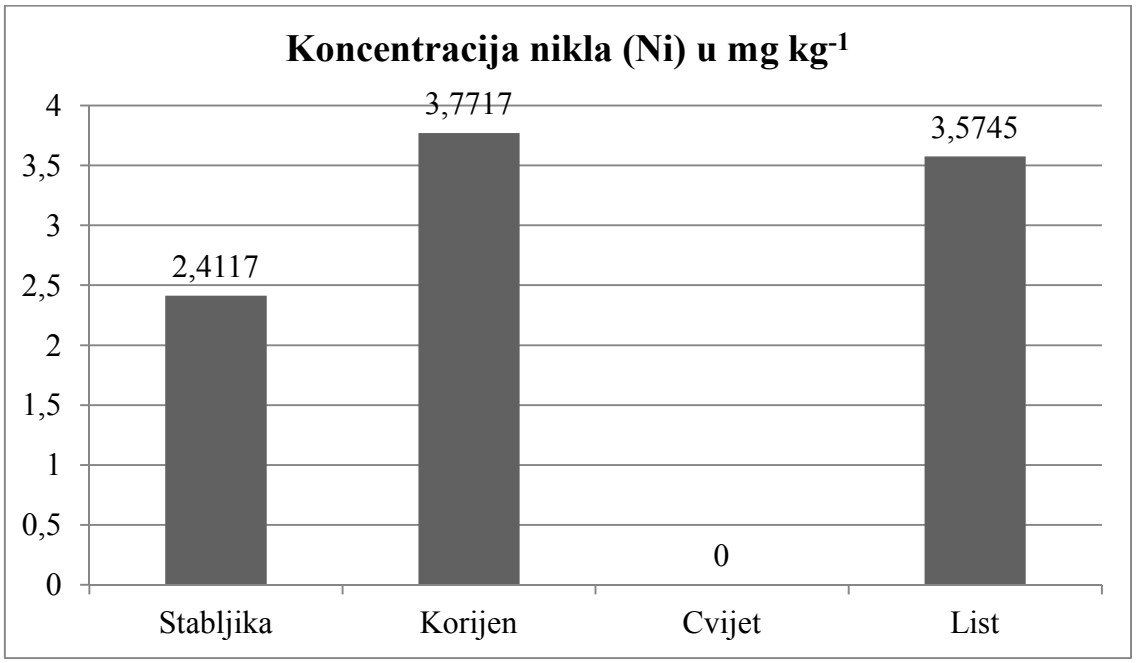
**Tablica 14.** Usporedba vrijednosti koncentracija željeza u uzorcima čunjastog repušca i kupusa[15]

| Naziv | Čunjasti repušac | Kupus |
|---|---|---|
| List | 577,52 mg $kg^{-1}$ | 226,08 mg $kg^{-1}$ |
| Stabljika | 411,00 mg $kg^{-1}$ | 159,94 mg $kg^{-1}$ |
| Korijen | 1077,71 mg $kg^{-1}$ | 907,66 mg $kg^{-1}$ |

### 3.1.4. Olovo

Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani[4], definirana je granična vrijednost za olovo, koja iznosi 0,30 mg $kg^{-1}$, a u ispitanom uzorku čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.), vrijednost je ispod granica detekcije.

### 3.1.5. Nikal




**Slika 20.** Koncentracija nikla u ispitivanom uzorku

U Republici Hrvatskoj nije određena granična vrijednost za koncentraciju nikla u kupusnjačama. U ispitivanom uzorku lista čunjastog repušca koncentracija nikla iznosi 3,5745 mg $kg^{-1}$, dok u analizama u listu kupusa provedenim u:

– Splitu, dobiveni rezultati su niže vrijednosti koncentracije nikla koja iznosi 2,67 mg $kg^{-1}$,[12]

– Varaždinu, dobiveni rezultati su niže vrijednosti koncentracije nikla koja iznosi 0,30 mg $kg^{-1}$,[13]

– Rumunjskoj, dobiveni rezultati su niže vrijednosti koncentracije nikla koja iznosi 2,14 mg $kg^{-1}$,[15]

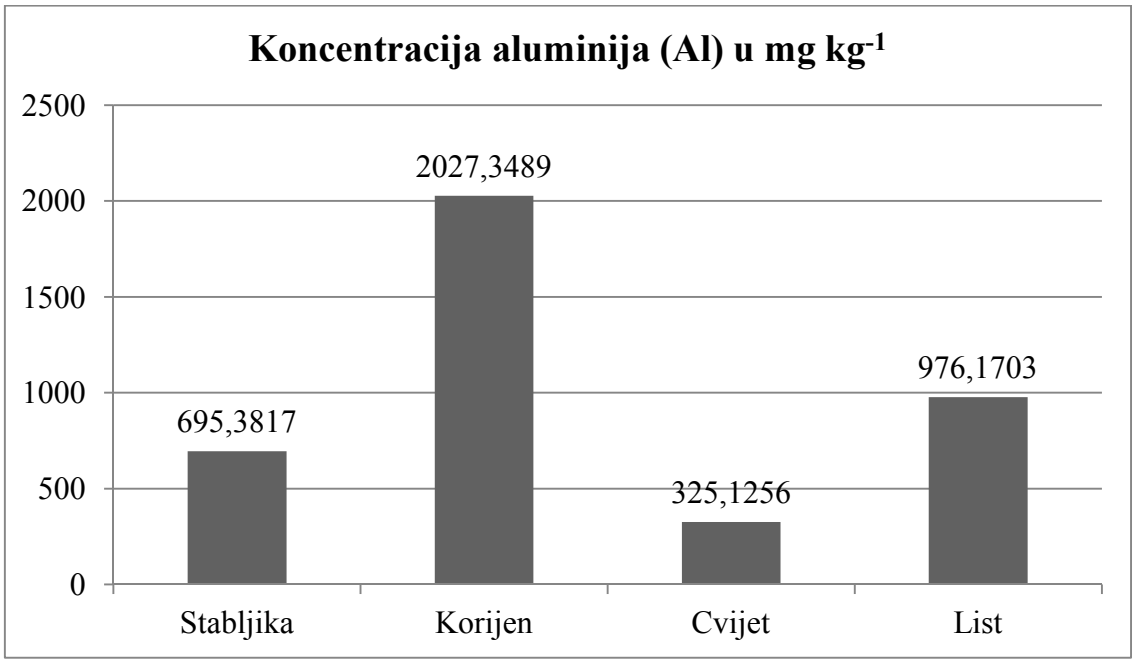
– Sjedinjenim Američkim Državama, dobiveni rezultati su također nešto niži i iznose 0,30 mg $kg^{-1}$.[16]

Uspoređujući rezultate ispitivanih uzoraka čunjastog repušca i kupusa iz Rumunjske[15], može se zaključiti da su vrijednosti koncentracije nikla u svim djelovima biljke nešto više kod čunjastog repušca.

**Tablica 5.** Usporedba koncentracije nikla u uzorcima čunjastog repušca i kupusa[15]

| Naziv | Čunjasti repušac | Kupus |
|---|---|---|
| List | 3,57 mg $kg^{-1}$ | 2,14 mg $kg^{-1}$ |
| Stabljika | 2,41 mg $kg^{-1}$ | 1,64 mg $kg^{-1}$ |
| Korijen | 3,77 mg $kg^{-1}$ | 2,37 mg $kg^{-1}$ |

### 3.1.6. Aluminij




**Slika 21.** Koncentracija aluminija u ispitivanim uzorcima

U Republici Hrvatskoj nije određena granična vrijednost za koncentraciju aluminija u kupusnjačama. U literaturi nisu pronađene vrijednosti za usporedbu.

# 4. ZAKLJUČAK

U ispitivanom uzorku čunjastog repušca (*Bunias erucago* L.) najveće dobivene vrijednosti koncentracija teških metala određene su u korijenu iz tog razloga što je korijen podzemni dio biljke, a najveće koncentracije teških metala akumuliraju se u tlu. Nakon vrijednosti iz korijena slijede vrijednosti iz lista, jer se teški metali iz korijena i zraka akumuliraju u listu. Dobivena vrijednost kadmija prelazi graničnu vrijednost (0,20 mg $kg^{-1}$) definiranu Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani[4]. U ispitivanom uzorku čunjastog repušca najviša je koncentracija aluminija, a najmanja kadmija. U ispitivanom uzorku čunjastog repušca, vrijednosti koncentracije željeza mnogostruko su veće nego u istraživanjima kupusa provedenim u Poljskoj[14] i Rumunjskoj[15].

# 5. LITERATURA:


[1] https://www.plantea.com.hr/cunjasti-repusac/ (preuzeto 29.08.2019.)

[2] N. Rascio, F. Navari-Izzo, *Plant Sci*, **2011**, *180*, 169-181.

[3] http://ishranabilja.com.hr/literatura/osnove_agroekologije/Stetne%20tvari%20u%20tlu.pdf (preuzeto: 29.08.2019.)

[4] Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, Narodne novine br. 146/12.

[5] http://kakanj.com.ba/v4/wp-content/uploads/2014/08/Elaborat-o-zastiti-zemljista.pdf (preuzeto: 04. 09.2019.)

[6] http://www.ekoforumzenica.ba/pdf/teski%20metali%20u%20biljkama%20ZENICA.pdf (preuzeto 04. 09. 2019.)

[7] Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine br. 9/14

[8] S. K. Panda, F. Baluska, H. Matsumoto, *Plant Signal Behav.* **2009**, *4*, 592–597.

[9] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, **1999**, str. 595-596, 613.

[10] L. Kukoč-Modun, *Interna prezentacija: Spektrometrijske metode elementne analize*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, **2011.**

[11] R. D. Beaty, J. D. Kerber, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Absorption Spectrophotometry,* Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, **1993**, str. 11, 17-18.

[12] E. Danese, *Određivanje koncentracija teških metala u kupusu (Brassica oleracea L.) atomskom apsorpcijskom spektrometrijom,* Završni rad,Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, **2019**.

[13] Z. Stančić, D. Vujević, A. Gomaz, S. Bogdan, D. Vincek, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.*, **2016**, *67*, 340-350.

[14] A. Czech, M. Pawlik, E. Rusinek, *Pol. J. Environ. Stud*., **2012**, *21*, 321-329.

[15] C. Radulescu, C. Stihi, I. V. Popescu, I. D. Dulama, E.D. Chelarescu, A. Chilian, *Rom. Journ. Phys.,* **2013**, *58*, 1337-1354.

[16] G. F. Antonious, T. S. Kochhar, T. Coolong, *J. Environ. Sci. Heal A*, **2012**,*47*;13 1955-1965.