

# Elementna analiza maslačka spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu

---

**Vuković, Lovra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2025**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:985153>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-01**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Lovra Vuković

# **Elementna analiza maslačka spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu**

## **Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2025. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc.dr.sc.  
Ivana Nemeta i neposrednim voditeljstvom Nikoline Ilić, mag.chem.



## Zahvale

Hvala mojoj mami Sanji i mom tati Damiru na svojoj uloženoj ljubavi, trudu, podršci koju su mojoj sestri Marti i meni pružali od najranijih dana ključnih za ono gdje se nalazimo danas. Hvala što ste vjerovali u mene svih ovih godina i bodrili me na putu prema diplomi. Ostat ću vam neizmjerljivo zahvalna za sve što ste nam omogućili.

Hvala mojoj sestri Marti, koja je uvijek pronalazila vrijeme za moje mušice i za pregledavanje svih mojih radova, pa tako i ovog najvažnijeg. Tvoja smirenost, podrška, ljubav i interes za sve što radim nikad mi nisu promaknuli. Hvala ti na svim malim stvarima koje možda ne kažem dovoljno često.

Hvala mojoj dragoj prijateljici Emi na neizmjerljivoj potpori, pomoći, ljubavi, na svakom: “Ti to možeš!” i “Uspjela budeš!”. Hvala ti na svakom trenutku kojeg si posvetila meni, na svakom savjetu, osmijehu i ohrabrenju. Hvala ti što cijeniš svaki moj rad kao da je tvoj s jednakom srećom.

Hvala mojoj baki Jelici i djedu Vladi na prilici da provedem analizu maslačka i učim na osnovu nečega što dolazi iz vašeg sela. Hvala baki na velikom interesu za moje studiranje i džeparcu koji je uvijek dobrodošao.

Veliko hvala, Gabi i Alenu koji su oduvijek poput mojih drugih roditelja, uvijek uz mene u svim izazovima i lijepim trenucima mog školovanja i života.

Hvala Suzi i Vlatki, mojim ponosnim i sretnim tetama koje su vjerno pratile svaku moju godinu bilo uspješnu ili malo manje uspješnu uz riječi potpore i veliki osmijeh.

Hvala mom tetku Denisu na svim uložnim nedjeljnim satima na prvim godinama fakulteta za rješavanje zadataka iz fizike i kemije koji su mi pomogli u najključnijim trenucima studiranja.

Hvala Evi, Toniju i Ivoru što su sačuvali dijete u meni tijekom ovog razdoblja odrastanja.

Hvala mojim osnovnoškolskim prijateljicama Karli i Dori što ste bile uz mene od samih početaka, kada se u meni tek počela buditi ljubav prema kemiji. Vaša podrška i prijateljstvo učinili su te trenutke još posebnijima.

Hvala mojim prijateljicama Mirti, Dori i Ani, koje su me pratile kroz srednjoškolsko razdoblje, svaka u svom smjeru, ali uvijek s međusobnom podrškom i razumijevanjem.

Hvala MOJIM prijateljima Gabrijeli, Nini, Idi, Mateju i Nikoli na zajedničkim etanolskim pićima s CO<sub>2</sub> i B12 kompleksom na aktivnim razgovorima o maslačku.

Hvala mojoj dragoj prijateljici Piji koja je kroz zadnje godine studiranja uz svaki razgovor pokazala interes i podršku za moje studiranje.

Hvala mojoj dragoj prijateljici Almi s kojom je put kroz studiranje bio lakši. Hvala ti na svakom satu zajedničkog učenja i svim provedenim trenucima izvan fakulteta jer bez toga se nebi stvorilo jedno prekrasno prijateljstvo i nakon studiranja.

Hvala mojim dragim prijateljima Domagoju, Tinu, Habajku i Čubriću koji su bili dio svih fakultetskih zezancija, escape room-ova i zabavnih druženja na kaučevima uz „najfiniju“ kavicu iz aparata tijekom svih godina.

Hvala mom prijatelju Filipu K. koji je bio najbolji džoker zovi “organski kemičar”. Hvala ti na svom prenesenom znanju.

Hvala cijeloj obitelji Veseljak na velikoj zainteresiranosti i podršci u svim trenucima studiranja.

Dragom mentoru doc.dr.sc. Ivanu Nemetu i neposrednoj voditeljici Nikolini Ilić, mag.chem, hvala na predivnom iskustvu izrađivanja diplomskog rada zbog kojeg je rad pod vašim mentorstvom ostavio uspomenu na najljepše razdoblje mog studentskog, ali i privatnog života.

Na kraju, želim zahvaliti osobama čija imena ne znam, ali se nadam da će možda naići na moj rad i pročitati zahvale. Hvala X i Y što ste odlučili upisati drugi fakultet (vama bolji i draži) kako biste ustupili mjesto na listi fakulteta jednoj Lovri koja je silnom voljom željela upisati ovaj fakultet. Zahvaljujući toj prilici, ne samo da sam upisala studij, već ga sada i uspješno završavam!!!





# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Maslačak .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Povijesna upotreba i razvoj znanstvenih istraživanja.....	2
2.1.2. Morfologija .....	4
2.1.3. Ljekovitost.....	6
2.1.4. Nutritivnost.....	7
<b>2.2. Utjecaj različitih čimbenika na rast i kemijski sastav biljka .....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Temperatura zraka.....	10
2.2.2. Količina padalina.....	12
2.2.3. Vjetrovi.....	13
2.2.4. Prisutnost i intenzitet sunčeve svjetlosti.....	14
2.2.5. Sastav tla.....	15
<b>2.3. Esencijalni i toksični elementi .....</b>	<b>16</b>
2.3.1. Esencijalni elementi .....	16
2.3.2. Toksični elementi.....	21
<b>2.4. Metoda atomske spektrometrije .....</b>	<b>22</b>
2.4.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....	23
<b>2.5. Mikrovalno potpomognuta razgradnja.....</b>	<b>25</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Kemikalije.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Opis instrumenta.....</b>	<b>26</b>
3.2.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).....	26
<b>3.3. Uzorci .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4. Postupak za mikrovalno potpomognuto razaranje dijelova maslačka i uzorka tla.....</b>	<b>29</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. Validacija metode ICP-MS.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2. Razrada elementne analize.....</b>	<b>31</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>51</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>54</b>

---

§ 7. ŽIVOTOPIS ..... LVIII





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ELEMENTNA ANALIZA MASLAČKA SPEKTROMETRIJOM MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU

Lovra Vuković

Maslačak (lat. *Taraxacum officinale*) je biljka iz porodice *Asteraceae* poznata po svojim ljekovitim svojstvima te se dugi niz godina uspješno koristi širom svijeta u prehrambenoj industriji kao potpuno netoksična i jestiva biljka. Maslačak je bogat izvor fenolnih kiselina (cikorinska kiselina), flavonoida (derivati luteolina), terpena (seskviterpenski laktoni), vitamina (A, C, K...) i elemenata (kalcij, natrij, magnezij, željezo, bakar). Zagađenje tla i biljaka potencijalno teškim elementima (PTE) poput Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn i drugih, postaje predmet znanstvenih istraživanja zbog njihove štetnosti za ljudsko zdravlje. Koncentracija potencijalno teških elemenata koja predstavlja prijetnju okolišu na površini tla uzrokovana je kemijskim sastavom izvornih stijena i antropogenih aktivnosti, kao i sposobnosti sorpcije tla. Prije mjerenja metodom ICP-MS provela se priprema uzoraka djelovanjem smjese dušične kiseline i vodikovog peroksida u uređaju za mikrovalno potpomognutu razgradnju. Određen je različit sadržaj makro- i mikroelemenata u različitim dijelovima biljke maslačka.

(72 stranica, 18 slika, 16 tablica, 75 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: ICP - MS, makroelementi, maslačak, mikroelementi, toksični elementi

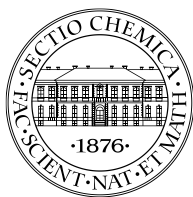
Mentor: doc. dr. sc. Ivan Nemet  
Neposredni voditelj: Nikolina Ilić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivan Nemet
  2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
  3. doc. dr. sc. Nikola Cindro
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 18. veljače 2025.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ELEMENTAL ANALYSIS OF DANDELION BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Lovra Vuković

Dandelion (lat. *Taraxacum officinale*) is a plant from the *Asteraceae* family. It is renowned for its medicinal properties and is widely utilized in the food industry as a completely non-toxic and edible plant. Dandelion is a rich source of phenolic acids, flavonoids, terpenes, vitamins (A, C, K, etc.), and elements (calcium, sodium, magnesium, iron, copper). Soil and plant contamination with potentially toxic elements (PTE) such as Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, and others have become a subject of scientific research due to their harmful effects on human health. The concentration of potentially toxic elements posing environmental risks in surface soils is influenced by the chemical composition of anthropogenic activities and the soil's adsorption capacity. Before measuring using the ICP-MS method, sample preparation was carried out by treating the samples with a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave-assisted digestion device. The different content of macro- and microelements was determined in different parts of the dandelion plant.

(72 pages, 18 figures, 16 tables, 75 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: ICP - MS, dandelion, major and minor elements, toxic elements

Mentor: Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor

Assistant mentor: Nikolina Ilić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor
2. Dr. Mirta Rubčić, Associate Professor
3. Dr. Nikola Cindro, Assistant Professor

Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Associate Professor

Date of exam: February 18<sup>th</sup> 2025



## § 1. UVOD

Maslačak (lat. *Taraxacum officinale*) iz porodice glavočika (*Astereaceae*) je široko rasprostranjena biljka prisutna u Europi, Aziji i Sjevernoj Americi, a prepoznatljiva je po zlatnožutim cvjetovima i karakterističnim sivim roškama. Iako je poznat kao korov, maslačak sadrži bogat kemijski sastav, uključujući aminokiseline, organske kiseline, ugljikohidrate, flavonoide i druge biološke spojeve koji doprinose ljekovitim svojstvima.<sup>9</sup> Najistaknutiji terapijski učinci su antimikrobna, antivirusna, antidepresivna, antioksidativna i hepatoprotektivna biološka aktivnost.<sup>20</sup> Također, lišće maslačka se zbog niske toksičnosti i visoke nutritivne vrijednosti koristi u prehrambenim proizvodima i suplementaciji.<sup>26</sup>

Biosinteza sekundarnih metabolita od velikog je značaja za prilagodbu biljke u nepovoljnim klimatskim i vremenskim uvjetima. Nadalje, dolazi do neposrednog utjecaja okolišnih čimbenika (biotski i abiotski) od kojih su najznačajniji: prosječna temperatura zraka, količina padalina, vjetrovi i količina Sunčeve svjetlosti.<sup>57</sup> Osim klimatskih uvjeta, sastav tla također igra važnu ulogu u vegetaciji svakog područja. Hrvatska je podijeljena na tri glavna klimatska područja: kontinentalno, gorsko i primorsko te je karakterizirano specifičnim klimatskim faktorima koji utječu na kemijski sastav biljke maslačka.

Cilj istraživanja je elementna analiza maslačka i uzorka tla prikupljenih s 19 različitih lokacija u Republici Hrvatskoj podijeljenih u tri klimatske regije. Određuje se sadržaj 16 elemenata iz pojedinačnih biljnih organa i uzorka tla. Uzorci su usitnjeni i razoreni uz upotrebu potpomognutog mikrovalnog zračenja te analizirani na spektrometru masa uz induktivno spregnutu plazmu.



## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Maslačak

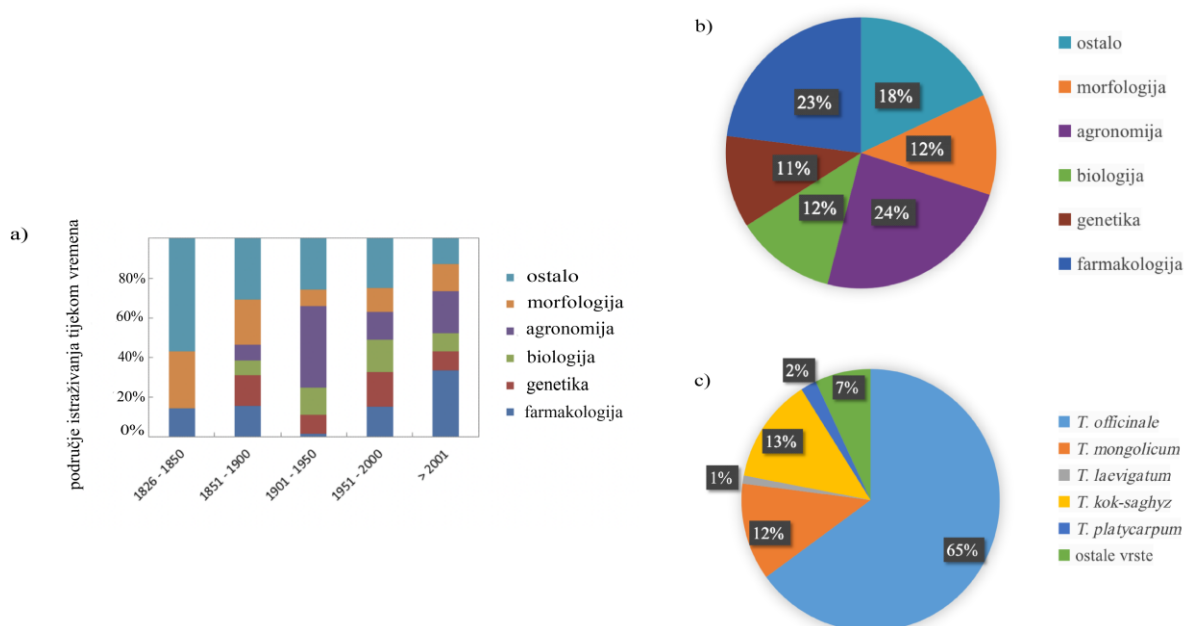
#### 2.1.1. Povijesna upotreba i razvoj znanstvenih istraživanja

Literatura pokazuje kako su vrste roda *Taraxacum* porodice glavočika (*Astereaceae*) (Tablica 1)<sup>1</sup> biljke koje su predmet znanstvenih i neznanstvenih istraživanja već skoro dva stoljeća s više od 2000 citiranih članaka.<sup>2</sup> Grčki prirodoslovac Teofrast (371. pr. Kr. – 287. pr. Kr.) savjetuje upotrebu maslačka u borbi protiv pjegica na koži.<sup>3</sup> Drevni Kelti konzumirali su maslačak alkoholnim vrenjem u vinu dok anglosanska plemena koriste maslačak za sprječavanje skorbuta te kao diuretik i laksativ.<sup>4</sup> Svoje mjesto u tradicionalnoj kineskoj medicini pronalazi osušeni korijen maslačka gdje se koristi za liječenje otekline.<sup>5</sup> Poznati perzijski liječnik i filozof Avicenna otkriva blagotvorne učinke maslačka na simptome glaukoma dok drugi liječnik, Muhammad Husain, navodi kako maslačak pomaže u jačanju želuca.<sup>3</sup> U 16. stoljeću, njemački liječnik i botaničar Leonhard Fuchs opisuje maslačak kao sredstvo za liječenje gihta, mjehura i bolesti slezene.<sup>6</sup>

Tablica 1. Sistematika maslačka<sup>1</sup>

Carstvo	<i>Plantae</i>
Divizija	<i>Magnoliophyta</i>
Razred	<i>Magnoliopsida</i>
Red	<i>Asterales</i>
Porodica	<i>Asteraceae</i>
Rod	<i>Taraxacum</i>
Vrsta	<i>Taraxacum officinale</i>

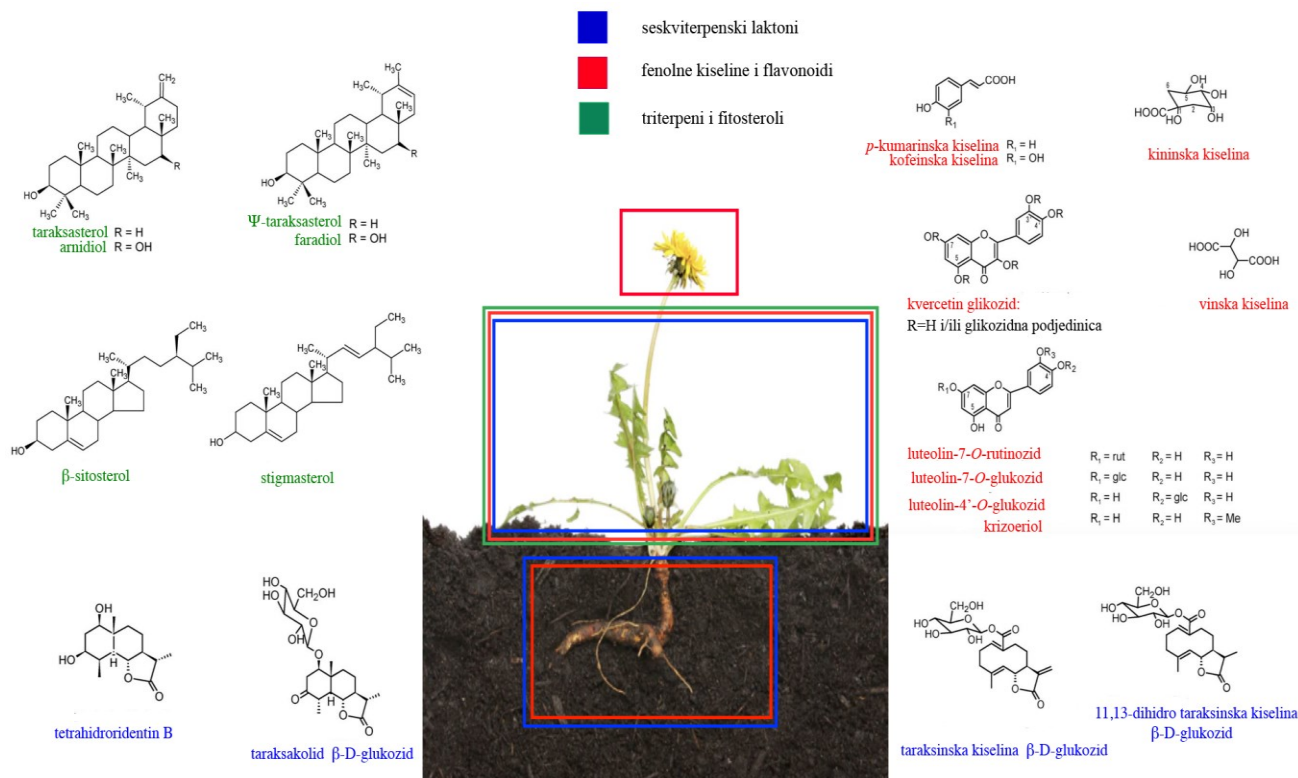
Između dva svjetska rata (1920. - 1940.), maslačak kao nekad tradicionalno sredstvo za liječenje bolesti postaje predmet bioloških i kemijskih istraživanja kod kojih je cilj određivanje kemijskog sastava i dokazivanje farmakoloških svojstva te mehanizmi djelovanja.<sup>2</sup> Pozornost je u tom vremenskom periodu usmjerena na određivanje sastava prirodne gume iz razloga što tada prirodna guma iz maslačka postaje alternativni izvor gume u svijetu.<sup>7</sup> Prirodna guma sintetizira se u korijenu vrste *Taraxacum kok-saghyz* (u narodu poznat kao “ruski maslačak” ili “kazahstanski maslačak”)<sup>8</sup> kroz složen metabolički put koristeći specifične enzime. Nakon 1950. godine količina istraživanja o biokemijskom sastavu maslačka značajno se povećala. (Slika 2.)



Slika 2. Grafički prikaz količine literaturnih istraživanja vezana uz rod *Taraxacum* a) tijekom vremena b) prema istraživačkom području c) prema određivanju biokemijskog sastava specifične vrste maslačka

Najistraženija vrsta maslačka zbog svoje svjetske rasprostranjenosti (Europa, Azija, Sjeverna Amerika) i široke primjene je *Taraxacum officinale* koja se prema hrvatskom jeziku prevodi kao običan maslačak (u daljnjem tekstu: maslačak). Krajem 20. i početkom 21. stoljeća izolirani su organski spojevi iz cijele biljke maslačka od kojih su najznačajniji aminokiseline (alanin, arginin, asparagin, karnitin, glutamin, izoleucin, leucin, fenilalanin, prolin, treonin i valin), organske kiseline (jabučna, etanska, citratna, sukcininska, metanska i tartaratna kiselina), ugljikohidrati (glukoza-1-fosfat, fruktoza, manoza, inozitol, glukoza i saharoza),

seskviterpenoidi, steroidi, triterpenoidi, masne kiseline, flavonoidi i dr. čija je prisutnost u različitim dijelovima biljke prikazana na Slici 3.<sup>9</sup>



Slika 3. Strukture glavnih izoliranih organskih spojeva iz korijena, nadzemnih dijelova (lišće i stabljika) i cvijeta maslačka

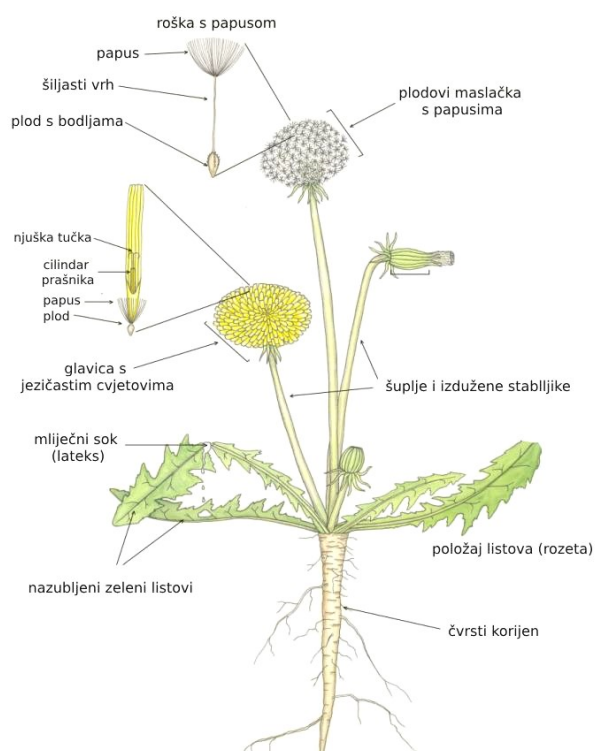
Izolirani sekundarni metaboliti postali su značajni zbog bioaktivnih karakteristika što je usmjerilo dotadašnja istraživanja na medicinska i nutritivna svojstva maslačka.

### 2.1.2. Morfologija

Višegodišnja zeljasta biljka poznata u narodu kao žutinica, mljekača ili žučanik prepoznatljiva je na svakoj livadi od razine mora do određenih nadmorskih visina zbog svoje zlatnožute cvjetne glavice.<sup>10</sup> (Slika 4.) Cvjetovi su dvospolni i skupljeni u glavice promjera 3-5 cm te zbog refleksije ultraljubičastog svjetla privlače određene kukce. Cvjetanje traje do listopada nakon čega zlatnožute glavice zamjenjuju sive loptice, a riječ je o sivim ili crnim roškama koje imaju sitne dlačice (papus) zaslužne za rasprostranjivanje pomoću vjetra čije sjemenke zadržavaju sposobnost klijanja do 600 godina. Potomci svake biljke genetski su identični svojim

roditeljima zbog procesa samostalnog razvoja sjemenki u ženskom dijelu cvijeta pod nazivom apomiksija.<sup>11</sup> Svaka okrugla, šuplja, uspravna stabljika (15 - 20 cm) pruža strukturnu podršku biljki kako bi sjemenke bile više i dostupnije vjetru za daljnju disperziju. Zeleno lišće u obliku prizemne rozete je usko i izduženo 5 - 25 cm te je zaslužno za proizvodnju hrane.<sup>12</sup>

Iako su listovi korisni za proces fotosinteze, za ostale biljke su nepoželjni susjedi. Svojim listovima zaklanjaju sunce drugim biljkama te time otežavaju njihov rast i razvoj zbog čega se često maslačak smatra korovom.<sup>11</sup> Vretenasti, slabo razgranati korijen tamnosive boje učvršćuje biljku i omogućuje apsorpciju hranjivih tvari i vode iz tla. Dubina korijena seže do dva metra stoga je iskorijenje znatno otežano. Najviše mliječnog soka, tj. lateksa ima u korijenju, ali i u ostalim dijelovima biljke koji se sastoji od proteina, ugljikohidrata, ulja, sekundarnih metabolita i gume. Dominiraju tri klase spojeva: fenolni inozitol esteri (PIE), triterpenski acetati (TritAc) i seskviterpenski lakton taraksinske kiseline  $\beta$ -D-glukopiranozil ester (TA-G).<sup>13</sup> Specijalne stanice nazvane laticiferi proizvode bijelu izlučevinu gustog i ljepljivog sastava koja je zaslužna za odbijanje kukaca i životinja te za ubijanje potencijalnih uzročnika bolesti biljke.<sup>14</sup>



Slika 4. Morfološki opis biljke maslačka. Slika je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru<sup>11</sup>

### 2.1.3. Ljekovitost

Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) fitoterapiju definira kao medicinsku disciplinu koja omogućava pravilnu upotrebu ljekovitog bilja i njihovih derivata (fitomedikamenta) u preventivne svrhe povezujući farmakološka svojstva njihovih kemijskih sastojaka.<sup>15</sup> Iako se temelji na znanstvenim osnovama, tumačenje i prihvaćanje fitoterapije kao medicinske discipline ovisi o zemlji.<sup>16</sup> U državama poput Kine i Indije fitoterapija igra veliku ulogu u medicinskom sustavu dok s druge strane, Sjedinjene Američke Države smatraju fitoterapiju tradicionalnim načinom liječenja.<sup>17</sup> Fitomedikamenti su gotovi medicinski proizvodi koji sadrže aktivne sastojke poput sokova, guma i eteričnih ulja pojedinačnih biljaka. Njihovo djelovanje ovisi o prirodi i koncentraciji aktivnih sastojaka koje imaju terapijski učinak. Iako imaju terapijsko djelovanje, aktivni spojevi prisutni u biljnim materijalima često nisu u dovoljno visokim koncentracijama da proizvedu biološku aktivnost *in vivo*.

Drugi problem prilikom pripreme biljnog materijala koji bi imao najbolju farmakološku aktivnost je da se ne može odrediti jedan zaslužan aktivan sastojak već je riječ o sinergiji prisutnih. Naime, tijekom posljednjih godina upotreba ljekovitog bilja se povećala usporedno s porastom znanstvenih istraživanja pri čemu je najviše pozornosti posvećeno učinkovitosti i sigurnosti bilja.

U Hrvatskoj se nalazi mnogo samoniklog, ali i uzgojenog ljekovitog bilja. Među brojnim biljnim vrstama kao što su velebilje (*Atropa belladonna*), bijeli mak (*Papaver somniferum*), bijeli sljez (*Althaea officinalis*) te sladić (*Glycyrrhiza glabra*) nalazi se i maslačak (*Taraxacum officinale*).<sup>18</sup> Terapijski učinak maslačka kroz povijest sažeto je prikazan na početku rada dok će detaljnije razmatranje uslijediti u ovom poglavlju. Niska toksičnost je jedan od razloga zbog kojeg korijen maslačka ili cijela biljka ostvaruje veliki potencijal u liječenju.<sup>19</sup> Antimikrobna, antivirusna, antidepresivna, antikancerogena, antioksidativna, antidijabetička, hepatoprotektivna, neuroprotektivna i diuretička aktivnost samo su neke od bioloških aktivnosti koje posjeduje biljka maslačka. U današnje vrijeme od svih navedenih najveći interes uzimaju antivirusna i antioksidativna aktivnost maslačka. Zbog povećanog broja svjetskih putovanja i brze urbanizacije sve veću prijetnju predstavljaju virusi čija standardna terapija izostaje stoga je cilj pronaći antivirusna sredstva koja pomažu u kontroli virusnih infekcija.<sup>20</sup> Kao jedno od mogućih rješenja, upotreba ekstrakta biljke maslačka pokazala se obećavajućim zbog smanjene pojave neželjenih reakcija (nuspojava) i utjecaja na različite korake u replikaciji virusa (HIV-

1, hepatitis C) djelujući kroz više različitih mehanizama istovremeno. Na taj način poboljšava se učinkovitost tijela u borbi protiv bolesti i obnovi oštećenih tkiva. Upotrebom vodenog ekstrakta u istraživanju virusa HIV-1<sup>21</sup> i metanolskog ekstrakta maslačka tijekom studije virusa hepatitisa C dolazi do značajne inhibicije enzima reverzne transkriptaze (kod HIV-1-a) i NS5B polimeraze<sup>22</sup> (kod hepatitisa C), enzima ključnih za umnožavanje virusa čime se otežava širenje oba virusa. Maslačak djeluje kao prirodni anti-HIV i anti-hepatitis C agens što sugerira važnost i potencijal za upotrebu biljnih ekstrakata, ali nikako kao zamjena za konvencionalne lijekove. Također, nedavno je provedeno preliminarno in vitro istraživanje u suzbijanju virusa SARS-CoV-2 u kojem su ispitani različiti ekstrakti ljekovitog bilja uključujući IMUPRET koji sadrži maslačak. Rezultati pokazuju kako maslačak može imati ulogu prirodnog agensa u prevenciji ili liječenju COVID-19, ali naglašava se potreba za dodatnim istraživanjima kako bi se potvrdile pretpostavke.<sup>23</sup> Nadalje, za borbu protiv reaktivnih kisikovih vrsta (engl. *Reactive Oxygen Species, ROS*) u ljudskom organizmu zaslužni su organski spojevi poput cikorične kiseline (derivat kofeinske kiseline), karotenoida i polifenola iz lišća maslačka.<sup>24</sup>

#### 2.1.4. Nutritivnost

Nutritivnost biljke se odnosi na njen nutritivni sastav (vitamini, mineralne tvari, vlakna, itd.) kojim se doprinosi općem zdravlju te pravilnoj funkciji ljudskog organizma kada se unese kao hrana ili dodatak prehrani.<sup>13</sup> Diljem Francuske i Vijetnama mladi listovi maslačka konzumiraju se kao salata, u Italiji se proizvode likeri ili marmelade, dok se ekstrakti cvijeta maslačka koriste za aromatiziranje smrznutih mliječnih deserta, bombona, želea pa čak i sira.<sup>6</sup>

Upotreba u prehrambenim proizvodima opravdana je zbog niske kalorijske (45 kcal na 100 g sirovog lišća) i bogate nutritivne vrijednosti pri čemu su ugljikohidrati glavni makronutrijenti. Lišće maslačka sadrži širok raspon vitamina poput vitamina A (10.160 IU ~ 0,3 mg, engl. *International Units*) u količini sličnoj onoj u mladim mrkvama (13.790 IU ~ 0,4 mg) zajedno s nizom drugih vitamina uključujući vitamin C, E, K, B6, B5, kolin, folat, tiamin, riboflavin i niacin. Lišće maslačka također sadrži mnoge mineralne tvari poput kalcija, natrija, magnezija, željeza, bakra, fosfora, cinka i mangana od kojih je kalij prisutan u najvećoj količini slično kao i u bananama.<sup>25</sup> (Tablica 2.) Maslačak sadrži četiri puta više kalija od drugih biljnih diuretika (npr. brusnice imaju 85 mg kalija) te organizam apsorbira više kalija nego što ga gubi tijekom diureze. Suplementacija maslačkom bi stoga mogla biti dobra potencijalna farmaceutska strategija za pacijente koji koriste diuretike.<sup>26</sup>

Tablica 2. Nutritivne vrijednosti sirovog lišća maslačka<sup>25</sup>

Komponenta	Vrijednost
<b>Ugljikohidrati, proteini, masti i ostalo</b>	<b>g na 100 g proizvoda</b>
Proteini	2,7
Polinezasićene masne kiseline	0,3
Zasićene masne kiseline	0,2
Kolesterol	0
Šećeri	0,7
Prehrambena vlakna	3,5
Voda	85,6
<b>Mineralne tvari</b>	<b>mg na 100 g proizvoda</b>
Natrij	56
Kalij	397
Kalcij	138
Magnezij	50
Mangan	0,2
Željezo	6,2
Fosfor	58
Cink	1,1
Bakar	0,1
Selen	0,0005

## 2.2. Utjecaj različitih čimbenika na rast i kemijski sastav biljka

Genetski čimbenici biljke utječu na njezinu sposobnost da proizvodi sekundarne metabolite ključne za zaštitu od mikroba i patogena.<sup>27</sup> Tijekom evolucije, enzimske reakcije kojim nastaju metaboliti prilagođene su prema dostupnim supstratima što je dovelo do nastanka izmijenjenih enzima. Do izmjene enzima dolazi zamjenom jedne ili više aminokiselina uslijed izloženosti novom supstratu koji nalikuje starom. Ako izmijenjeni enzim proizvodi koristan spoj za biljku, te genetske promjene se usvajaju čime se pospješuje njegoa sinteza. Nekoliko studija pokazalo je kako su pojedini specifični sekundarni metaboliti ograničeni samo na jednu vrstu biljke.<sup>28</sup> Jedan takav primjer je sekundarni metabolit taraksacin specifičan za biljku maslačka.

U posljednjih nekoliko godina ustanovljeno je da ljudska aktivnost pridonosi klimatskim promjenama. Posebna pozornost usmjerena je na zagađivače (SO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> i NO<sub>x</sub>) koji mijenjaju fiziološke procese biljaka i povećavaju prisutnost štetnih elemenata poput klora i željeza. Industrijska zagađenja, uključujući ispušne plinove iz tvornica i vozila značajno utječu

na stanje biljaka. Primjerice, drveće poput crnog bora (*Pinus nigra*) koje raste neposredno blizu cesta ili industrijskih područja pokazuje promijenjene fizičke i kemijske osobine u usporedbi s onima u čistim šumskim uvjetima.<sup>29</sup> Također, primjena pesticida rezultira smanjenom dostupnošću vitamina i mineralnih tvari što negativno utječe na prehrambenu vrijednost biljaka te mijenja njihov kemijski sastav. Dugotrajnom primjenom pesticida dolazi do akumulacije toksičnih spojeva u biljkama koji imaju štetne posljedice za potrošača i ekosustav.<sup>30</sup> Zbog uske povezanosti biljke s okolinom dolazi do neposrednog utjecaja raznih okolišnih čimbenika (biotski i abiotski faktori) koji reguliraju biosintezu sekundarnih metabolita. Čimbenici bilo da su biotski poput prisutnosti bakterija, virusa, gljiva i parazita ili abiotski poput sastava tla i temperature zraka izravno utječu na rast i kemijski sastav biljke.<sup>31</sup> S obzirom da biljke nemaju sposobnost izbjegavanja nepovoljnih klimatskih i vremenskih uvjeta evoluirale su kako bi razvile mehanizme prilagodbe. Pojmovi "vrijeme" i "klima" su povezani, ali imaju dva različita značenja. Vrijeme označava uvjete koji su pod utjecajem kretanja zračnih masa, dok se klima odnosi na trenutno stanje atmosfere. Klima ima trajni utjecaj koji se ponavlja tijekom vremena, a vremenski uvjeti se mijenjaju iz dana u dan.<sup>43</sup>

Hrvatska je podijeljena na tri glavna klimatska područja: kontinentalno, gorsko i primorsko. Svako od ovih područja karakterizirano je specifičnim klimatskim faktorima kao što su prosječne temperature zraka, količina padalina, vjetrovi i količina Sunčeve svjetlosti. Osim klimatskih uvjeta, sastav tla također igra važnu ulogu u vegetaciji svakog područja.<sup>32</sup> U ovom istraživanju, uzorci maslačka ubrani na 19 lokacija analizirani su te svrstani prema regionalnoj podjeli Republike Hrvatske na temelju klimatskih i abiotskih čimbenika kako bi se procijenili njihovi učinci na rast i kemijski sastav biljke. Kontinentalno klimatsko područje Hrvatske obuhvaća: Tužno, Varaždin, Varaždinske Toplice, Sesvetski Kraljevec, Trstenik Nartski, Abesinija jezero i Modruš. Naselja, Senjska Draga, Senj, Žuta Lokva i Vratnik svrstani su u gorsko klimatsko područje, dok su Pula, Klenovica, Zadar, Šibenik, Split, Smokvica, otok Pelješac i Dubrovnik smješteni u primorsko klimatsko područje Hrvatske. (Slika 5.) Kada se spomene pojam "biljka" u narednom tekstu prvenstveno se misli na maslačak (lat. *Taraxacum officinale*), budući da je on središte istraživanja. Iako opća literatura o biljkama pruža temelj za razumijevanje maslačka, detaljna istraživanja o ovoj specifičnoj vrsti su rijetka stoga se općeniti zaključci o biljkama mogu primijeniti i na maslačak.





Slika 5. Regionalna podjela Republike Hrvatske na tri glavna klimatska područja s odgovarajućim tipom klime<sup>32</sup>

### 2.2.1. Temperatura zraka

S obzirom na afinitet biljke prema temperaturi one se dijele na psihrofilne, koje žive i obavljaju metaboličke aktivnosti pri temperaturi zraka nižoj od 15 °C, mezofilne (15°C - 40°C), termofilne (50°C - 60°C) te hipertermofilne na temperaturama višim od 80°C. Većina biljaka u Hrvatskoj uključujući maslačak pripada mezofilnoj skupini. Poznavanje učinaka viših i nižih temperatura na fiziologiju biljaka od velikog je značaja budući da direktno utječe na rast i kemijski sastav.

Tilakoidi iz staničnih membrana su prve strukture pogođene porastom temperature zraka. Toplina ubrzava kretanje lipida i dovodi do denaturacije proteinskih komponenti staničnih membrana. Navedeni učinci povećavaju fluidnost membrane, čime one postaju podložnijima pucanju te dolazi do inhibicije staničnih (npr. transport iona i metabolita) i fizioloških (npr. fotosinteza) procesa. Naime, povećanje temperature zraka (22°C - 35°C) može dovesti do povećanja stvaranja reaktivnih vrsta kisika (ROS) u kloroplastima, mitohondrijima i peroksisomima kao i proizvodnju reaktivnih vrsta dušika. Najznačajnija reaktivna vrsta dušika je plinoviti radikal dušikovog oksida (NO), zatim peroksinitrit (ONOO<sup>-</sup>), peroksinitritna

kiselina (HONO<sub>2</sub>) te radikal dušikovog dioksida (NO<sub>2</sub>). Također, povećani prijenosa iona kalcija (Ca<sup>2+</sup>) kroz plazmatsku membranu putem kalcijuskog kanala i/ili oslobađanjem kalcija pohranjenog unutar vakuole uzrokovan je porastom temperature zraka.

Promjena fluidnosti plazmatske membrane izazvane smanjenjem temperature (0°C - 10°C) zraka djeluje kao biološki termometar i signal za različite fiziološke procese u biljkama. Povećava se rigidnost plazmatske membrane te je aktivnost enzima poput diacilglicerol kinaze i fosfolipaze D ograničena, ali dolazi do povećanja koncentracije fosfatidne kiseline. Dostupnost nitrata osjetljiva je na temperaturu te ovisi o temperaturi korijena kod koje je apsorpcija općenito niža pri hladnijim uvjetima.

Tablica 3. Utjecaj prosječnih zimskih i ljetnih temperatura zraka na elementni sastav biljka s obzirom na klimatska područja Hrvatske<sup>33</sup>

Klimatsko područje Hrvatske	Karakteristične količine padalina godišnje u mm	Utjecaj na elementni sastav biljke
Kontinentalno (umjereno vlažno s kratkotrajnom sušom)	700 - 1000	uobičajena količina kalija i fosfora smanjena apsorpcija magnezija akumulacija dušika
Gorsko (vrlo vlažno)	> 1500	smanjena količina dušika i bora smanjena apsorpcija fosfora i kalcija
Primorsko (umjereno vlažno s kratkotrajnom sušom do vlažno)	800 - 1200 posebno zimi	ispranje soli iz tla smanjena apsorpcija magnezija akumulacija dušika

2.2.2. *Količina padalina*

Česta kratka razdoblja padalina povoljnija su za rast biljaka nego obilne kiše s dugim razmacima između padalina. Obilne kiše mogu rezultirati gubitkom površinskog tla (erozija), utapanjem mladih biljaka te gubitkom primijenjenog gnojiva (najčešće dušika). Produženo razdoblje lagane kiše najučinkovitije je za obnovu vlage u tlu koje biljke apsorbiraju korijenjem. Brzina kretanja kišnice kao i vode za navodnjavanje u tlu ovisi o: teksturi tla, strukturi tla, dubini površinskog tla, prirodnim unutarnjim uvjetima drenaže tla i dubini podzemne vode. S druge strane, dugotrajne kiše dovode do ispiranja hranjivih tvari (bor i nitrat) iz tla.<sup>57</sup> Povećana kiselost tla kao rezultat kiselih kiša, također negativno utječe na dostupnost mineralnih tvari kao što su kalcij, fosfor, magnezij, kalij i određenih mikroelementa (željezo, mangan, bakar i cink) neophodnih za zdravlje biljaka. (Tablica 4.) Sušni uvjeti dovode do akumulacije nitrata dok se istovremeno smanjuje količina magnezija u biljkama<sup>35</sup>

Tablica 4. Utjecaj količine padalina na elementni sastav biljaka s obzirom na klimatska područja Hrvatske<sup>33</sup>

Klimatsko područje Hrvatske	Karakteristične količine padalina godišnje u mm	Utjecaj na elementni sastav biljke
Kontinentalno (umjereno vlažno s kratkotrajnom sušom)	700 - 1000	uobičajena količina kalija i fosfora smanjena apsorpcija magnezija akumulacija dušika
Gorsko (vrlo vlažno)	> 1500	smanjena količina dušika i bora smanjena apsorpcija fosfora i kalcija
Primorsko (umjereno vlažno s kratkotrajnom sušom do vlažno)	800 - 1200 posebno zimi	ispranje soli iz tla smanjena apsorpcija magnezija akumulacija dušika

## 2.2.3. Vjetrovi

Blagi vjetar oko biljaka održava površine listova hladnima i suhima te održava koncentraciju CO<sub>2</sub> potrebnu za fotosintezu. Jaki, hladni i suhi vjetrovi ukoliko su dugotrajni uzrokuju smanjenu dostupnost određenih mineralnih tvari. Vrući i suhi vjetrovi povećavaju brzinu gubitka vode iz tla isparavanjem i iz površina biljaka transpiracijom. Vjetar koji je prirodno ili mehanički proizveden tijekom razdoblja pri ili blizu temperature smrzavanja može smanjiti štetu od mraza kada su biljke u ranim fazama rasta ili tijekom razdoblja cvjetanja i razvoja plodova. Vlažni vjetrovi poput juga povećavaju vlagu u zraku te dolazi do smanjene apsorpcije dušika zbog zasićenja tla.

Tablica 5. Utjecaj različitih vjetrova na elementni sastav biljke s obzirom na klimatska područja Hrvatske<sup>57</sup>

Klimatsko područje Hrvatske	Vjetrovi	Utjecaj na elementni sastav biljke
Kontinentalno	suhi	povećanje razine fosfora i kalcija
	vlažni	smanjen sadržaj dušika
	hladni	smanjen sadržaj dušika i povećava udio fosfora
Gorsko	suhi	povećanje sadržaja fosfora i kalcija
	hladni	smanjen sadržaj dušika i povećava udio fosfora
Primorsko	Bura (suh i hladan vjetar)	povećanje razine fosfora smanjen sadržaj hranjivih tvari (N)
	Jugo (vlažan i topao vjetar)	povećanje unosa kalija, magnezija, kalcija i natrija
	Maestral (suh povjetarac)	povećanje sadržaja ugljika

#### 2.2.4. Prisutnost i intenzitet sunčeve svjetlosti

Rast maslačka uvjetovan je intenzitetom i trajanjem izloženosti sunčevoj ili generiranoj svjetlosti. Idealni uvjeti sunčeve svjetlosti za većinu biljaka su sunčeva svjetlost u jutarnjim satima, oblačno vrijeme neposredno prije i nakon podneva, a zatim sunčeva svjetlost poslijepodne. Intenzitet sunčeve svjetlosti korelira s temperaturom zraka tako da kombinirani učinci visokog intenziteta sunčeve svjetlosti i visoke temperature zraka utječu na biljke snažnije nego bilo koji od njih pojedinačno. Drugi faktor koji utječe na rast biljaka jest vremenska izloženost svjetlosti.<sup>35</sup> Najveći broj sunčanih sati bilježi se na srednjem i južnom dijelu Jadrana gdje prosječno godišnje osunčavanje doseže 2700 sati što dovodi do povećane razine elemenata vezanih uz fotosintezu i spojeva poput antocijanina. Nasuprot tome, najmanje sunčanih sati ima u Gorskoj Hrvatskoj kao rezultat visokih nadmorskih visina te stvaranja naoblake. Zbog hladnijih i sjenovitijih uvjeta biljke sporije rastu što dovodi do smanjenja količine prisutnog dušika.<sup>36</sup>

Tablica 6. Utjecaj i intenzitet sunčevog zračenja (broj sunčanih sati) na kemijski sastav biljke s obzirom na klimatska područja Hrvatske<sup>37</sup>

Klimatsko područje Hrvatske	Prosječan godišnji broj sunčanih sati	Utjecaj na kemijski sastav biljke <sup>38,39</sup>
Kontinentalno	~1900 - 2040	povećanje razine ugljika, fosfora i dušika
Gorsko	~1670 - 2100	povećanje unosa fosfora i dušika smanjenje količine antocijanina
Primorsko	~2400 - 2700	povećanje antioksidativnih spojeva (antocijanina)

### 2.2.5. Sastav tla

Glavni elementi u tlu koji su ujedno od velikog značaja biljkama su dušik, fosfor, kalij, kalcij, magnezij i sumpor te mikroelementi: bor, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Tlo je po definiciji smjesa tekuće i čvrste faze kod koje se svi nabrojani elementi nalaze u jednoj od četiri forme: dobro topljive ili slabo topljive mineralne tvari, ioni ili kao sastavni dio organske tvari. Elementi otpušteni iz čvrste faze u tekuću postoje u obliku iona. Zbog ionskog oblika moguća je apsorpcija elementa putem korijena biljke te je bitno naglasiti kako do apsorpcije ne dolazi iz čvrste faze tla. Postoje dva potencijalna mehanizma kojima se ioni prenose iz tla kroz korijen u biljku. Prvi mehanizam uključuje transport iona uz pomoć specifičnih "prijenosnika" koji prenose ione preko stanične membrane. Drugi mehanizam je sustav ionskih pumpi koje aktivno prenose ione kroz membranu. Korijenje mora imati pristup kisiku kako bi pravilno apsorbiralo ione iz tla. Prema mobilnosti unutar biljke ioni se dijele na vrlo mobilne (Mg, N, P i K), blago mobilne (S), nemobilne (Cu, Fe, Mo i Zn) i vrlo nemobilne (B i Ca). Uz mobilnost, pH tla i električni naboj iona utječu na apsorpciju hranjivih tvari iz tla. Vrijednost pH je važan faktor koji utječe na kemijski sastav biljaka i aktivnost mikroorganizama u tlu. Mineralno tlo (pH 5.4 – 6.8) omogućava dobru apsorpciju hranjivih tvari zbog prisutnosti organskih tvari. U Hrvatskoj sve vrste tla (smeđa euterična tla, smeđa tla na laporima, smeđa tla na vapnencima, crvenica, lesna, flisna i aluvijalna tla) osim močvarnih pripadaju u mineralna tla. (Tablica 7.) Močvarna tla se svrstavaju u organska tla (pH 5.2 – 5.8) koja dobro zadržavaju vlagu i hranjive tvari. Kationi i anioni drugačije se apsorbiraju od neutralnih molekula. Promjena pH ne utječe na većinu neutralnih molekula zbog izostanka elektrostatskih interakcija no kod borne kiseline povišenjem pH dolazi do pretvorbe u boratni anion koji teže difundira. Kako pH raste, jedinke fosfora (iz  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  u  $\text{HPO}_4^{2-}$  pa u  $\text{PO}_4^{3-}$ , redom) postaju manje dostupne biljci zbog promjene njihovih ionskih oblika i veličina. S druge strane, sulfatni anion nije osjetljiv na promjene pH stoga se apsorbira neprekidno. Također, pH tla više utječe na katione zbog toga što biljka njima održava ravnotežu naboja.<sup>57</sup>

Tablica 7. Utjecaj različite vrste tla na kemijski sastav biljke s obzirom na klimatska područja Hrvatske<sup>40</sup>

Klimatsko područje Hrvatske	Vrsta tla	Opis tla	Utjecaj na elementni sastav biljke <sup>57</sup>
Kontinentalno	crnica	plodno tlo bogato humusom	visoka koncentracije dušika, fosfora i kalija
	lesna tla	tla bogata mineralnim tvarima s visokim udjelom ilovače	niska razina fosfora
	aluvijalna tla	plodna tla uz rijeke formirana nanosima	visoka koncentracija dušika i kalija
	močvarna tla	tla bogata organskim materijalom često vlažna	niska dostupnost fosfora i kalija
Gorsko	smeđa euterična tla	bogata mineralnim tvarima prisutna na višim nadmorskim visinama	visoka razina kalcija i magnezija manja dostupnost fosfora i kalija
	smeđa tla na laporima	sklona eroziji prisutna na sedimentnim stijenama	smanjena dostupnost dušika i fosfora visoka razina magnezija
	smeđa tla na vapnencima	tla bogata kalcijem formirana na vapnencima	visoka koncentracija kalcija smanjena dostupnost fosfora i kalija
Primorsko	smeđa distrična tla	tla bogata hranjivim tvarima	povećan sadržaj kalija i magnezija
	flisna tla	prisutna u mediteranskim područjima bogata organskim materijalom.	varijabilne razine dušika i fosfora

## 2.3. Esencijalni i toksični elementi

### 2.3.1. Esencijalni elementi

Ljudsko tijelo za pravilnu funkciju treba 20 esencijalnih elemenata od ukupno 60 pronađenih u organizmu. Kako bi kemijski element svrstali u skupinu esencijalnih potrebno je zadovoljiti tri glavna uvjeta: element mora biti prisutan u ljudskom tkivu, odsustvo elementa ostavlja trajne posljedice na vitalne funkcije u tijelu i dodatnim unosom elementa tj. suplementacijom poboljšava se smanjena fiziološka funkcija organizma.<sup>41</sup> Kalcij, kalij, natrij i magnezij od ukupno deset esencijalnih metala zastupljenih u ljudskom organizmu (od 70 kg) nalaze se u rasponu od 1000 – 30 g, redom. Ostatak esencijalnih metala (željezo, cink, bakar, mangan,

molibden i kobalt) je u smanjenim količinama od  $5 - 2 \times 10^{-3}$  g, ali to ih ne čini manje vrijednima.

Kalcij je esencijalni element koji obavlja brojne biološke funkcije u tijelu, a jedna od najvažnijih je mineralizacija kostiju. U kostima se nalazi u obliku hidroksiapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$  pružajući kosturu snagu i strukturu. Preostali dio kalcija nalazi se u krvi, mišićima i drugim tkivima u ulozi sekundarnog glasnika ( $\text{Ca}^{2+}$ ).<sup>42</sup> Ion kalcija ima sposobnost koordinacije s različitim ligandima (najčešće proteinima) izazivajući njihove konformacijske promjene. Kalmodulin je protein koji pripada porodici proteina konfiguracije EF-šake koju oblikuje kompleks uzvojnica-petlja-uzvojnica pri čemu ono postaje vezno mjesto za kalcijev ion. Prilikom konformacijskih promjena kompleksa  $\text{Ca}^{2+}$ - kalmodulin potiču se enzimi (CaM kinaze, engl. *Calmodulin-Dependent Protein Kinases*) koji reguliraju energijski metabolizam i otpuštanje neurotransmitera.<sup>43</sup> Kao kod ljudi, kalcij je također bitan za strukturnu podršku, signalizaciju i metaboličke procese u biljkama. Ljudsko tijelo u prosjeku od 70 kg sadrži 1000 g kalcija dok količina kalcija u lišću sirovog maslačka (100 g) iznosi 187 mg.<sup>44</sup>

Kalij i natrij spadaju u primarne katione u izvanstaničnim i unutarstaničnim tekućinama, redom. Igraju važnu fiziološku ulogu u regulaciji membranskog potencijala i kontrakciji mišića poznatiju kao natrij-kalij crpka. Preveliki unos natrija i kalija može dovesti do ozbiljnijih problema kao što je povišeni krvni tlak ili kardiovaskularne bolesti.<sup>45</sup> Kod biljaka je također bitna ravnoteža oba iona iz razloga što veće koncentracije natrijeva iona prelaze iz esencijalnosti u toksičnost dok s druge strane veće koncentracije iona kalija pogoduju regulaciji vode i hranjivih tvari.<sup>46</sup> Količina kalija i natrija u čovjeku od 70 kg iznosi 140 g odnosno 100 g. U lišću sirovog maslačka od 100 g količina kalija i natrija iznosi 397 mg i 76 mg, redom.<sup>44</sup>

Magnezijev ion ( $\text{Mg}^{2+}$ ) četvrti je po zastupljenosti kationa u tijelu i drugi najbitniji unutar stanice uz natrij. Magnezij igra vitalnu ulogu u više od 300 enzimskih reakcija među kojima su prijenos živčanih impulsa, sinteza masnih kiselina i proteina, oksidativna fosforilacija, glikoliza te proizvodnja DNK.<sup>47</sup> Nakon sinteze adenzinotriposfata (ATP), magnezij ima ključnu ulogu da veže ATP i tvori prijelazno stanje koje omogućuje njegovu biološku aktivnost.<sup>48</sup> U biljkama je značajan u izgradnji klorofila, pigmenta ključnog za proces fotosinteze. Ljudsko tijelo (70 kg) sadržava oko 30 g magnezija dok 100 g sirovog lišća maslačka sadrži tek 36 mg magnezija.

Oko 80 % ukupne količine željeza nalazi se u crvenim krvnim stanicama (hemoglobin) i mišićima (mioglobin) dok ostatak otpada na proteine feritin i hemosiderin.<sup>49</sup> S druge strane,



zbog postojanja željezovih kationa ( $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ) može doći i do stvaranja koordinacijskih spojeva. Ako dođe do oksidacijsko-redukcijske reakcije ( $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$ ) u prisutnosti molekularnog kisika dolazi do nastanka već spomenutih reaktivnih vrsta kisika (engl. *ROS*) koje dovode do oštećenja DNK, struktura lipida i proteina. Željezo je sastavni dio raznih enzima koji sudjeluju u redukciji nitrata i sulfata kao i u procesu proizvodnje energije unutar biljaka. Ključan je u lancu prijenosa elektrona tj. pretvorbe svjetlosne u kemijsku energiju i u oslobađanju kisika nakon procesa fotosinteze.<sup>50</sup>

Cink, bakar, mangan, molibden i kobalt spadaju u mikroelemente. Cink je još jedan esencijalni metal koji je važan za mnoge biološke funkcije uključujući katalizu kiselo-baznih reakcija uz pomoć RNA polimeraze. Također, cinkov kation ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ima ulogu glasnika unutar i između stanica.<sup>51</sup> Bakar je važan u respiratornom lancu u mitohondrijima kao enzim citokrom c oksidaza gdje djeluje kao prenositelj elektrona. Citokrom c oksidaza jedan je od najvažnijih proteina s tri bakrena centra po monomernom proteinskom kompleksu.<sup>43</sup> Bakar također sudjeluje u stvaranju vezivnog tkiva poput kolagena i keratina. Iako je bakar neophodan u velikim količinama može biti toksičan zato što zamjenjuje manje konkurentne metalne ione u metaloproteinima (cink i željezo). Visok unos bakra može dovesti do niza toksičnih učinaka, a nedostatak bakra ima ozbiljne posljedice povezane s neurodegeneracijskim bolestima.<sup>52</sup>

Mangan je u svijetu biljaka izrazito bitan u fotosustavu II gdje sudjeluje u oksidaciji vode i stvaranju kisika, a bakar prilikom aktivacije enzima u procesu fotosinteze.<sup>43</sup>

Molibden s druge strane sudjeluje s nitrat reduktazom u metabolizmu dušika pretvarajući nitrate u amonijak, oblik upotrebljiv biljkama.

Kobalt je ključan za proizvodnju vitamina B12 koji je neophodan za normalnu funkciju srednjeg živčanog sustava i proizvodnju crvenih krvnih stanica dok je u biljnom svijetu esencijalan samo kod mahunarka zato što pomaže u fiksaciji dušika.<sup>5</sup>

Jod, fluor i selenij svrstani su u esencijalne nemetale. Jod je ključan za sintezu hormona štitnjače (tiroksin - T4 i trijodtironin - T3) koji reguliraju metabolizam dok manjak joda uzrokuje gušavost (povećanje štitnjače) i hipotireozu stoga je bitna regulacija dnevnog unosa. Fluor je bitan za održavanje zdravlja zubi i kostiju, a selenij je gradivni materijal selenoproteina, proteina važnih za zaštitu stanica od oksidativnog stresa. Uz to, selenij pomaže u pretvorbi spomenutog tiroksina u trijodtironin, neophodnog koraka u metabolizmu hormona štitnjače.<sup>54</sup> Kod biljaka navedeni nemetali nisu esencijalni, ali uvelike pomažu kod borbe protiv oksidativnog stresa osim fluora za kojeg utjecaj na rast i razvoj biljke nije dovoljno istražen.<sup>55</sup>

Na temelju smjernica Europske agencije za sigurnost hrane (engl. *The European Food Safety Authority*, EFSA), Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i drugih izvora određene su preporučene vrijednosti dnevnog unosa esencijalnih metala i nemetala za žene i muškarce prema Tablici 8 i 9.

Nadalje, postoje određeni elementi koji su esencijalni za biljni metabolizam, ali nemaju istu važnost u ljudskom organizmu.

Dušik postoji u dva osnovna oblika u biljci: organski i anorganski. Organski dušik je prisutan u obliku proteina, nukleinskih kiselina (koje čine DNK i RNK), klorofil (ključan za fotosintezu), alkaloida i purinskih baza u kombinaciji s ugljikom (C), vodikom (H), kisikom (O), a ponekad i sa sumporom (S), dok je anorganski dušik u obliku nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) pohranjen u stabljikama i provodnim tkivima. Za plodove i sjeme višak dušika uzrokuje smanjenu kvalitetu proizvoda što je ključno za usjeve koji se koriste za hranu. Također, biljke koje previše koriste amonijak kao izvor dušika riskiraju da razviju simptome trovanja koji utječu na njihovu sposobnost da apsorbiraju vodu pa čak i hranjive tvari poput kalcija.

Fosfor, dušik i kalij često se nazivaju gnojidbenim elementima zato što su sastavni elementi u uobičajenim kemijskim gnojivima. Fosforna gnojiva variraju u svojoj topljivosti u vodi što izravno utječe na to koliko fosfora biljke apsorbiraju. Presudan je za energetske procese (sastavni dio ATP molekule) te za stvaranje RNA i DNA nositelja genetskih informacija. Prirodno se nakuplja u mladim listovima no njegov sadržaj se smanjuje s rastom biljke. Akumulacija fosfora u poljoprivrednim tlima iznad potrebne razine većini biljaka postaje potencijalni izvor zagađenja vode, bilo kroz ispiranje ili eroziju tla pri čemu fosfor dospijeva u podzemne ili površinske vode.

Bor je jedini od sedam mikroelementa koji nije izravno povezan niti s fotosintezom niti s funkcijom enzima, ali je povezan s kemijom ugljikohidrata i reproduktivnim sustavom biljke, preciznije, s klijanjem polena i rastom polenovih cijevi čime se poboljšava njihova stabilnost. Za razliku od ostalih elementa, bor je relativno nepokretan unutar biljke i transportira se ksilemom (dio biljnog sustava koji prenosi vodu i hranjive tvari iz korijena u listove).

Tri elementa - nikal (Ni), silicij (Si) i vanadij (V) - identificirani su kao potencijalno esencijalni za biljke, a neki istraživači smatraju da su važni za održavanje vitalnog rasta biljka. Iako su istraživanja o ovim elementima napredovala, njihova esencijalnost još nije u potpunosti potvrđena u konvencionalnoj botaničkoj literaturi.<sup>57</sup>

Tablica 8. Vrijednosti RDA (engl. *Recommended Dietary Allowance*) i UL (engl. *Tolerable Upper Intake Level*) za esencijalne metale: Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo i Co prikazane u mg/dan<sup>56</sup>

Element	Preporučeni dnevni unos za žene (RDA) u mg	Preporučeni dnevni unos za muškarce (RDA) u mg	Toksikološki rizik (gornja granica unosa - UL) u mg
Kalcij (Ca)	1000	1000	2500
Kalij (K)	3500	4700	/
Natrij (Na)	< 2000	< 2000	2300
Magnezij (Mg)	310-320	400-420	350 (suplementi)
Željezo (Fe)	18	8	45
Cink (Zn)	8	11	40
Bakar (Cu)	0,9	0,9	10
Mangan (Mn)	1,8	2,3	11
Molibden (Mo)	0,045	0,045	2
Kobalt (Co)	/	/	1,4 (ovisno o spoju)

\* Vrijednosti su izračunate u mg kg<sup>-1</sup> na dan i pomnožene sa 70 kg (prosječna tjelesna težina odrasle osobe) kako bi se dobile vrijednosti u mg/dan

Tablica 9. Vrijednosti RDA (engl. *Recommended Dietary Allowance*) i UL (engl. *Tolerable Upper Intake Level*) za esencijalne nemetale: I, F i Se prikazane u mg/dan<sup>56</sup>

Element	Preporučeni dnevni unos za žene (RDA) u mg	Preporučeni dnevni unos za muškarce (RDA) u mg	Toksikološki rizik (gornja granica unosa - UL) u mg
Jod (I)	0,15	0,15	0,6
Fluor (F)	0,055	0,055	0,4
Selenij (Se)	3	4	10

\* Vrijednosti su izračunate u mg kg<sup>-1</sup> na dan i pomnožene sa 70 kg (prosječna tjelesna težina odrasle osobe) kako bi se dobile vrijednosti u mg/dan

### 2.3.2. Toksični elementi

Teškim metalima se definiraju oni metali s visokom gustoćom (iznad  $5 \text{ g cm}^{-3}$ ), toksičnim svojstvima za žive organizme (ljude, životinje, biljke) i sposobnosti za akumulaciju kroz prehrambeni lanac. Za razliku od navedenih esencijalnih metala i nemetala kod kojih postoji toksikološki rizik tj. gornja granica unosa, toksični elementi (Hg, Cd, Cr, Pb) ostavljaju velike posljedice na živi svijet bez obzira na unesenu količinu stoga su prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji određene dopuštene vrijednosti toksičnih metala koje ljekovite biljke mogu imati kako bi se mogle sigurno konzumirati. (Tablica 10.)

Živa u svom organskom obliku (metil-živa) predstavlja veliki problem u morskom ekosustavu. Njezinom akumulacijom u ribama i kasnijom konzumacijom kod ljudi dolazi do neuroloških problema i nepravilnog rada bubrega.<sup>58</sup> Povišene koncentracije žive kod biljka uzrokuju usporavanje klijanje sjemena i mikrobnu aktivnost.<sup>59</sup>

Prisutnost kadmija tj. kadmijevog kationa ( $\text{Cd}^{2+}$ ) može uzrokovati bolesti kao što su anemija, insomnija, oštećenje bubrega, rak prostate i mnoge druge. Dokazano je da se jedna trećina  $\text{Cd}^{2+}$  od ukupne količine kadmija u tijelu akumulira u jetri i bubrezima.<sup>43</sup> U biljnom svijetu oštećuje korijenje, smanjuje rast biljaka i može uzrokovati kloroze (žutilo listova).<sup>60</sup> Također, inhibira fiksaciju ugljika čime smanjuje sadržaj klorofila i fotosintetsku aktivnost.

Krom se u okolišu nalazi u obliku relativno netoksičnog trovalentnog i toksičnog te kancerogenog heksavalentnog kroma. Krom(VI) uzrokuje trajne promjene DNK, oksidativni stres i rak kroz određeno razdoblje.<sup>58</sup> U svijetu biljaka usporava proces fotosinteze i oštećenje membrane kao kadmij.

Olovo se za razliku od žive akumulira u biljkama stoga konzumacijom biljaka dolazi do osteomalacije tj. omekšanja kostiju posljedično zbog gubitka kalcija. Prisutnost olova u organizmu inhibira enzime koje sadrže cink i željezo sprečavajući sintezu crvenih krvnih stanica te pojavu anemije. Nadalje, protein metalotionein ima sposobnost vezanja teških metala poput olova tj. detoksikacije metala iz ljudskog tijela, no dugotrajnim izlaganjem i akumulacijom zaštita organizma tim putem izostaje.<sup>61</sup>

Tablica 10. Dopuštene vrijednosti prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) za toksične elemente u ljekovitom bilju izražene u dijelovima po milijun (engl. *parts per million*, ppm)<sup>62</sup>

Element	Dopuštena granica u ppm
Živa (Hg)	0,1
Kadmij (Cd)	0,3
Krom VI	0,05
Krom (Cr)	2,0
Olovo (Pb)	10,0

## 2.4. Metoda atomske spektrometrije

Spektrokemijska analiza je moćna instrumentalna tehnika za identifikaciju i kvantifikaciju kemijskih elemenata u raznovrsnim vrstama uzoraka, različitih veličina i koncentracija. Osim monoelementnih moguće su i multielementne analize koje pružaju visoku preciznost i točnost ovisno o primijenjenoj metodi. Temeljni principi spektrokemijske analize povezani su s atomskom i molekularnom strukturom, fizikom plazme kao i sa znanostima o instrumentaciji i mjerenju.<sup>59</sup>

U 1980-ima, razvijena je metoda spektrometrije masa koja koristi induktivno spregnutu plazmu (ICP) kao izvor iona te se značajno poboljšava anorganska analiza. Ključni napredak postignut je rješavanjem tehničkog problema u povezivanju ICP-a sa spektrometrom masa, čime ICP-MS metoda postaje učinkovito rješenje za analizu ultratragova anorganskih elemenata.<sup>60</sup>

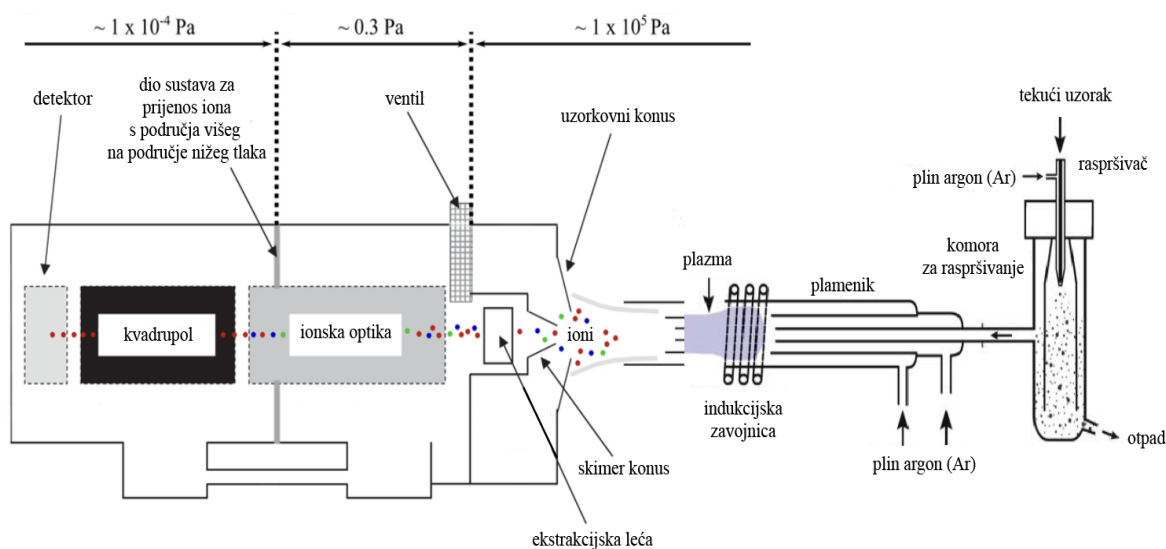
Razvoj metode ICP-MS usko je povezan s razvojem ekološki prihvatljivih metoda od kojih se zahtijevalo pouzdano određivanje elemenata u različitim fazama uzoraka – od čvrstih do plinovitih. Ograničenja niskih temperatura plamena ( $T = 1100 - 3000 \text{ K}$ ) u to vrijeme bili su jedan od glavnih izazova, što je dovelo do uvođenja visokotemperaturnih izvora plazme ( $T = 6000 - 10\,000 \text{ K}$ ) za bolje rezultate ionizacije.<sup>59</sup> Novi plazma izvori, uključujući induktivno spregnutu plazmu (ICP), mikrovalno spregnutu plazmu i lučnu plazmu pokazali su se idealnima za spektrometriju masa (ICP-MS) korištenu u sklopu diplomskog rada za elementnu analizu maslačka.

#### 2.4.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) svojom visokom osjetljivošću, mogućnošću analize više elemenata odjednom, ekonomičnošću za mnogo uzoraka i/ili elemenata, izotopnim mjerenjima, širokim dinamičkim područjem i izvrsnim detekcijskim granicama (ppt područje, engl. *parts per trillion*) u usporedbi s ostalim metodama atomske spektrometrije, pronalazi široku primjenu u područjima kao što su geokemija, zaštita okoliša, biomedicina, prehrambena industrija i mnoge druge.<sup>61</sup> U metodi ICP-MS, argonova plazma služi kao izvor ionizacije, dok se detekcija iona vrši pomoću spektrometra mase.

Priprema uzorka za metodu ICP-MS jednako je važna kao i sama analiza kako bi se minimizirali potencijalni gubici i kontaminacija te smanjile moguće interferencije. Neovisno o fazi uzorka (čvrsta, tekuća ili plinovita) potrebno je izvršiti odgovarajuće preinake koje omogućuju uvođenje uzorka kroz sustav. Čvrsti uzorci se najčešće razgrađuju korištenjem kemijskih otapala (kiselina ili baza) ili procesima poput sušenja i mljevenja. Nakon razgradnje, uzorak se filtrira te se filtrat opcionalno razrijeđuje ovisno o granicama detekcije instrumenta. Nehlapljivi plinoviti uzorci se kondenziraju, dok se hlapljivi ioniziraju u plazmi bez prethodne pretvorbe u tekuću fazu. Proces analize započinje uvođenjem tekućeg uzorka u sustav za raspršivanje gdje se pretvara u aerosol. Nastale kapljice aerosola se prenose uz pomoć argona kroz plamenik okružen indukcijskom zavojnicom spojenom na radiofrekvencijski generator. Generator inducira visokofrekventnu izmjeničnu struju koja stvara promjenjivo elektromagnetsko polje u plazmi. U polju dolazi do ubrzavanja iona i elektrona koji se sudaraju s atomima argona, uzrokujući procese desolvatacije, isparavanja, atomizacije i ionizacije uzorka.<sup>62</sup> Nakon ionizacije, ioni se prenose iz plazme kroz međusklop u analizator masa. Temeljni procesi u plazmi su ionizacija uz prijenos naboja (engl. *charge-transfer ionization*) zatim ionizacija udarom elektrona (engl. *electron-impact ionization*) i Penningova ionizacija. Prijenos iona je omogućen pomoću ionskih leća koje ne samo da usmjeravaju ione prema analizatoru, već blokiraju dolazak fotona i neutralnih čestica do detektora. Posljedično, dolazi do povećanja pozadinskog šuma i smanjenja stabilnosti signala. U analizatoru masa ioni se razdvajaju na temelju omjera mase i naboja ( $m/z$ ), a najčešći tip analizatora koji se koristi u ICP-MS metodama je kvadrupolni analizator mase. Multiplikator elektrona detektira svaki ion koji izlazi iz analizatora. Prilikom udarca iona u detektor dolazi do stvaranja sekundarnih

elektrona, čime se pojačava signal. Na temelju omjera mase i naboja za svaki detektirani ion, stvara se spektar masa koji prikazuje prisutne elemente i njihove izotope u uzorku.<sup>63</sup> Iako je spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu moćan alat za elementnu kvantifikaciju, izazov predstavljaju spektralne i nespektralne interferencije. Spektralne interferencije postoje zbog izobaričnih i poliatomskih vrsta zbog kojih signal iona analiziranog elementa bude ometan ili prekriven tim signalom. Razvojem i unaprijeđenjem metode spektralne interferencije uklanjaju se jednostavnim razrijeđivanjem, uvođenjem dodatnog sustava za uvođenje uzorka, optimizacijom parametra plazme i drugo.<sup>64</sup> Za razliku od spektralnih, nespektralne interferencije ne utječu direktno na detekciju u masenom spektru, već na prijenos iona kroz sustav i učinkovitost ionizacije. Utjecaj matrice, smanjen ili pojačan intenzitet signala glavni su uzorci pojave takve vrste interferencija. Ukloniti se mogu modifikacijama kao i spektralne uz dodatnu mogućnost uvođenja unutarnjeg standarda.<sup>65</sup> Shematski prikaz instrumenta prikazan je na Slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz spektrometra masa uz induktivno spregnutu plazmu. Slika je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru

## 2.5. Mikrovalno potpomognuta razgradnja

Priprema i kvaliteta uzorka za elementnu analizu, posebno kada je riječ o realnim uzorcima kao što je maslačak, često je složen proces koji podrazumijeva razgradnju organske matrice i oslobađanje elemenata u obliku pogodnom za daljnju analizu. Biološki uzorci sadrže kompleksne organske spojeve (ugljikohidrate, proteine i lipide) koje je potrebno pretvoriti u oblike dobro topljive u vodi za analitičke postupke. Pravilna priprema uzoraka bitna je za postizanje točnih i preciznih rezultata iz razloga što smanjuje spomenute interferencije tijekom analize metodom ICP-MS.

Jedna od učinkovitih metoda za pripremu uzoraka je mikrovalno potpomognuta razgradnja. Razgradnja uzorka odvija se primjenom anorganskih kiselina pod povišenim tlakom i temperaturom u hermetički zatvorenim posudama od teflona, najčešće od politetrafluoretilena (PTFE).<sup>66</sup> Koristi se kombinacija oksidirajućih i neoksidirajućih kiselina uz dodatak vodikovog peroksida. Kombinacija oksidirajuće dušične kiseline s vodikovim peroksidom često je primjenjivana i izuzetno učinkovita za razgradnju bioloških uzoraka. Dušična kiselina djeluje kao oksidans te razgrađuje ugljikovodike na vodu i ugljikov dioksid, dok većina elemenata prelazi u topljive nitratne soli.<sup>67</sup> Vodikov peroksid pojačava učinkovitost razgradnje, snižava tlak unutar teflonske posude te smanjuje količinu otpuštenog dušikova(II) oksida.



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

Prilikom pripreve uzorka i provođenja mjerenja upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

Dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ , konc, *p.a.*

Vodikov peroksid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *p.a.*

Otopina internog standarda (Agilent)

Standardna multielementna otopina spektralne čistoće za ICP izvore,  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Merck

NIST SRM 1570a - list špinata

IAEA - 359 - kupus

Ultračista voda  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$

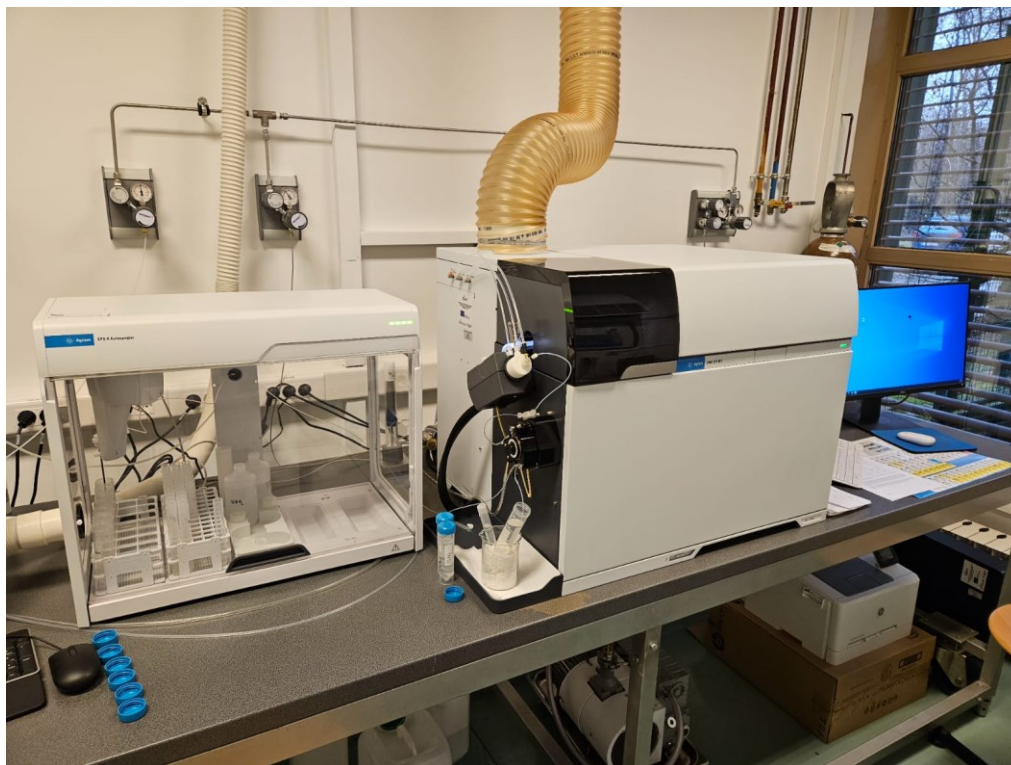
Laboratorijsko posuđe je prethodno očišćeno dušičnom kiselinom (2 %)

### 3.2. Opis instrumenta

Za precizno vaganje uzoraka korištena je analitička vaga (Mettler Toledo). Nakon vaganja, uzorci biljnih organa maslačka i tla razoreni su u uređaju Ethos Easy (Milestone), pomoću odgovarajućeg programa iz baze uređaja za suho lišće biljaka.

#### 3.2.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Po završetku mikrovalne razgradnje i filtracije uslijedila je elementna analiza uzorka spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu Agilent 7900 ICP-MS. (Slika 7.) Uvjeti navedenog uređaja prikazani su u Tablici 11.



Slika 7. Spektrometar masa ICP-MS

Tablica 11. Radni uvjeti ICP-MS

<b>Optimalni uvjeti rada spektrometra ICP-MS</b>	
RF-snaga	1500 W
Protok plina nosioca (Ar)	0,90 L min <sup>-1</sup>
Dodatan protok plinske faze (Ar)	0,20 L min <sup>-1</sup>
Raspršivač	<i>MicroMist</i>
Pumpa raspršivača	0,10 rps
Komora za raspršenje	<i>Scott double pass</i>
Vrijeme integracije	0,10 s
Ponovljeni uzorci	dva
Kalibracija	vanjska

### 3.3. Uzorci

Maslačak i uzorci tla u blizini biljke prikupljeni su na 19 različitih lokacija diljem Republike Hrvatske u travnju 2024. godine te skladišteni do početka analize. Prije procesa razgradnje, uzorci su mehanički usitnjeni i homogenizirani (Slika 8.) u tarioniku te pohranjeni u skladu s propisima na tamno mjesto. Prikaz podataka nalazi se u Tablici 12.

Tablica 12. Podjela kontinentalne, gorske i primorske Hrvatske prema županijama

Kontinentalna Hrvatska	Gorska Hrvatska	Primorska Hrvatska
<p><b>Varaždinska županija:</b> Tužno, Varaždin, Varaždinske Toplice</p> <p><b>Grad Zagreb:</b> Sesvetski Kraljevac</p> <p><b>Zagrebačka županija:</b> Trstenik Nartski, Abesinia jezero</p> <p><b>Karlovačka županija:</b> Modruš</p>	<p><b>Ličko-senjska županija:</b> Senj, Senjska Draga, Vratnik, Žuta Lokva</p>	<p><b>Istarska županija:</b> Pula</p> <p><b>Primorsko-goranska županija:</b> Klenovica</p> <p><b>Zadarska županija:</b> Zadar</p> <p><b>Šibensko-kninska županija:</b> Šibenik</p> <p><b>Splitsko-dalmatinska županija:</b> Split</p> <p><b>Dubrovačko-neretvanska županija:</b> Dubrovnik, otok Pelješac, otok Korčula (Smokvica)</p>



Slika 8. Uzorak cvijeta, stabljike, lista, korijena maslačka i tla prije usitnjavanja

### 3.4. Postupak za mikrovalno potpomognutu razgradnju dijelova maslačka i uzorka tla

Približno 0,2 g uzorka cvijeta, stabljike, lista i korijena maslačka te tla prebačeno je u reakcijske teflonske posude (PTFE). Svakom uzorku dodano je 5 mL HNO<sub>3</sub> (konc.) i 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (konc.). Pripremljeni uzorci podvrgnuti su mikrovalnoj razgradnji prema unaprijed navedenim eksperimentalnim uvjetima. Za svaki set uzorka pripremljene su slijepe probe pod istim uvjetima za kontrolu pozadinskih vrijednosti. Otopine su filtrirane i spremljene na za to predviđeno mjesto.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Validacija metode ICP-MS

Za validaciju analitičke metode potrebno je procijeniti ključne parametre poput preciznosti, točnosti i osjetljivosti kako bi se osigurala pouzdanost i primjenjivost metode za određenu analitičku svrhu. Preciznost metode predstavlja stupanj slaganja rezultata dobivenih ponavljanjem analize istog uzorka pod definiranim uvjetima, a izražava se standardnim odstupanjem (SD) ili relativnim standardnim odstupanjem (% RSD). Osjetljivost metode definira se kao sposobnost metode da detektira male promjene koncentracije analita i prikazuje se kao nagib kalibracijske krivulje koji predstavlja korelacijski koeficijent ( $R^2$ ). Točnost metode odnosi se na stupanj podudaranja izmjerene vrijednosti s nominalnom (stvarnom) vrijednošću analita, izraženu kao analitički povrat (engl. *Recovery*). Određuje se u obliku postotnog udjela (%) prema jednadžbi (1).<sup>72</sup> Vrijednosti analitičkog povrata za sve elemente prikazani su u Tablici 13.

$$R(\%) = \left( \frac{\text{izmjerena koncentracija (mg/kg)}}{\text{certificirana koncentracija (mg/kg)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Tablica 13. Analitički povrat metode ICP-MS za biljku maslačka i uzorke tla

Element	w / mg kg <sup>-1</sup>					
	SRM 1570a			CM IAEA-359		
	Certificirani materijal	Eksperimentalne vrijednosti	Analitički povrat (%)	Certificirani materijal	Eksperimentalne vrijednosti	Analitički povrat (%)
<b>B</b>	37,6 ± 1,0	39,4	<b>104,8</b>	-	32	-
<b>Na</b>	18 180 ± 0,043	18515	<b>101,8</b>	580	653,9	<b>112,7</b>
<b>Mg</b>	-	7837	-	2160	2068	<b>101,5</b>
<b>K</b>	29 030 ± 0,052	23618	<b>81,4</b>	32 500	29750	<b>103,8</b>
<b>Ca</b>	15 270 ± 0,041	11618	<b>76,1</b>	18 500	13138	<b>73,6</b>
<b>V</b>	0,57 ± 0,03	0,5719	<b>100,3</b>	-	0,2084	-
<b>Cr</b>	-	1,450	-	1,3	0,9779	<b>74,7</b>
<b>Mn</b>	75,9 ± 1,9	75,503	<b>99,5</b>	31,9	31,6	<b>104,7</b>
<b>Fe</b>	-	248,8	-	148	171,9	<b>118,6</b>
<b>Co</b>	0,39 ± 0,05	0,3850	<b>98,7</b>	-	0,0676	-
<b>Ni</b>	2,14 ± 0,1	2,0332	<b>95,0</b>	1,05	1,378	<b>131,3</b>
<b>Cu</b>	12,2 ± 0,6	12,3967	<b>101,6</b>	5,67	5,9497	<b>107,6</b>
<b>Zn</b>	82 ± 3	81,280	<b>99,1</b>	38,6	40,109	<b>106,5</b>
<b>Mo</b>	-	0,3658	-	-	0,8508	-
<b>Pb</b>	-	0,3549	-	-	0,5856	-
<b>Cd</b>	2,89 ± 0,07	2,7661	<b>95,7</b>	0,12	0,1765	<b>121,3</b>

Analitički povrat korištene metode je u rasponu od 73,6 % do 131,3 %. Dobiveni rezultati analitičkog povrata nalaze se unutar statistički dozvoljenih granica za ove vrste uzorka te potvrđuju točnost odabrane metode.

## 4.2. Razrada elementne analize

Maseni udjeli primarnih makroelemenata (K i Ca), sekundarnog makroelementa (Mg), natrija (Na) i biogenog elementa (B) izmjereni metodom ICP-MS nakon mikrovalno potpomognute razgradnje prikazani su u Tablici 14.

Tablica 14. Vrijednosti masenog udjela B, Na, Mg, K i Ca u dijelovima biljke maslačka i uzorka tla na tri klimatska područja Hrvatske

Uzorak	w / mg kg <sup>-1</sup>					
		B	Na	Mg	K	Ca
<b>CVIJET</b>	Kontinentalna Hrvatska	32,8	399,8	2672	25836	4752
	Gorska Hrvatska	36,3	1088	2078	24295	5034
	Primorska Hrvatska	30,9	2253	1888	20995	5103,3
<b>STABLJIKA</b>	Kontinentalna Hrvatska	26,8	673,8	2666	47520	6967
	Gorska Hrvatska	27,2	2103	1898	35139	5441
	Primorska Hrvatska	22,6	3682	1912	26017	6233
<b>LIST</b>	Kontinentalna Hrvatska	35,9	451,8	3870	33369	12090
	Gorska Hrvatska	28,6	5216	2826	42247	14181
	Primorska Hrvatska	32,9	8613	3156	27374	17361
<b>KORIJEN</b>	Kontinentalna Hrvatska	24,9	1079	2424	15561	6633
	Gorska Hrvatska	35,9	4937	1642	16454	12227
	Primorska Hrvatska	32,5	4811	3401	12545	23523
<b>TLO</b>	Kontinentalna Hrvatska	21,3	670,1	12138	6672	26258
	Gorska Hrvatska	23	559,7	9975	4013	118816
	Primorska Hrvatska	25	649	12131	6256	82274

Utjecaj klimatskih čimbenika poput temperature zraka, količine padalina i vjetrova na kemijski sastav biljaka ključan je za razumijevanje dinamike elemenata u različitim ekosustavima. Analizirani uzorci potvrđuju literaturne tvrdnje iz drugog poglavlja ovog rada ([2.2.Utjecaj različitih čimbenika na rast i kemijski sastav biljka](#)). Više temperature zraka (22°C) i padaline u rasponu od 700 do 1200 mm u kontinentalnoj i primorskoj Hrvatskoj povezane su s

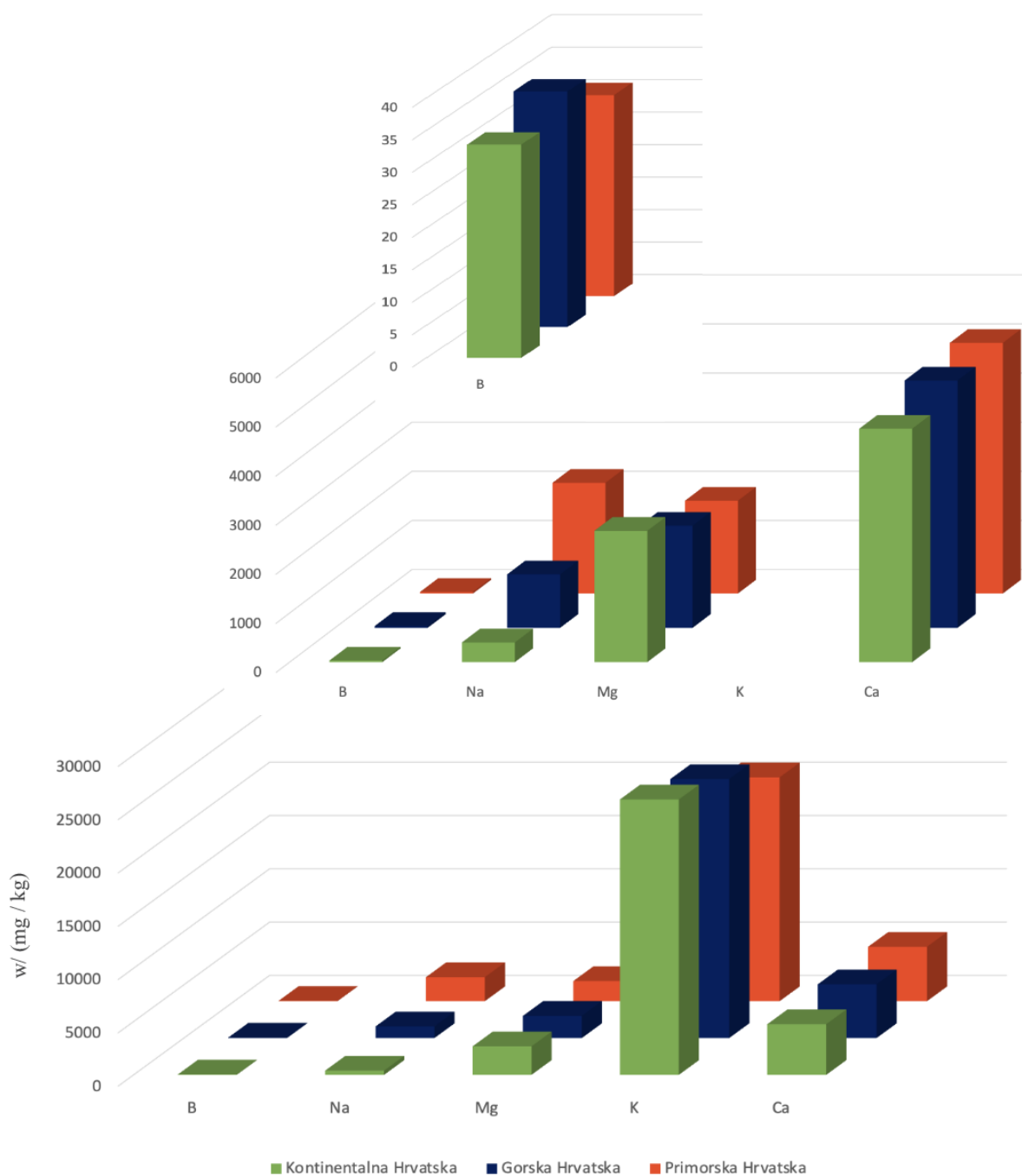
povećanjem masenih udjela kalcija i natrija te smanjenjem masenog udjela magnezija. U gorskoj Hrvatskoj veća količina padalina (>1500 mm) rezultira smanjenjem udjela bora i kalcija uz iznimke. Vjetrovi poput juga u primorskoj regiji utječu na povećanje vrijednosti natrija, magnezija, kalcija i kalija. Maseni udjeli elemenata od cvijeta maslačka do uzorka tla opadaju sličnim redoslijedom (  $K > Ca > Mg > Na > B$ ) ovisno o specifičnostima pojedine regije.

Rezultati analize pokazuju da je najveći prosječni maseni udio bora zabilježen u gorskoj Hrvatskoj zatim u kontinentalnoj te najniži u primorskom području. U kontinentalnoj Hrvatskoj prosječni sadržaj bora kreće se od  $21,3 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu do  $35,9 \text{ mg kg}^{-1}$  u listu. U gorskoj Hrvatskoj raspon masenog udjela iznosi od  $23 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu do  $36,3 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu, dok se u primorskoj Hrvatskoj vrijednosti kreću od  $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $32,9 \text{ mg kg}^{-1}$  u listu. Prema dijelovima biljke i uzorka tla, sadržaj bora pokazuje trend opadanja od nadzemnih do podzemnih dijelova maslačka zaključno s uzorkom tla. Najniža zabilježena vrijednost je  $21,3 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu kontinentalne Hrvatske, dok je najviša vrijednost  $35,9 \text{ mg kg}^{-1}$  zabilježena u listu kontinentalne Hrvatske i cvijetu gorske Hrvatske. Maseni udio natrija varira ovisno o regiji, pri čemu su najniže vrijednosti masenog udjela zabilježene u kontinentalnoj Hrvatskoj, nešto više u gorskoj, a primorska Hrvatska posjeduje najviše vrijednosti. U kontinentalnoj Hrvatskoj prosječan raspon masenog udjela natrija iznosi od  $399,8 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do  $1079 \text{ mg kg}^{-1}$  u korijenu. U gorskoj regiji maseni udio se kreće od  $559,7 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu do  $5216 \text{ mg kg}^{-1}$  u listu, dok u primorskoj Hrvatskoj sadržaj natrija varira od  $649 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu do  $8613 \text{ mg kg}^{-1}$  u listu. Najviše vrijednosti natrija zabilježene su u korijenu za kontinentalnu i primorsku Hrvatsku, dok su u gorskoj regiji najviše vrijednosti u listu. Najniže vrijednosti masenog udjela natrija u tlu pronađene su u primorskom i gorskom području, dok se u kontinentalnom dijelu najmanji maseni udio natrija nalazi u cvijetu maslačka. Prema podacima iz literature, maseni udio u tlu bi se trebao smanjivati do sjevera prema jugu Hrvatske, no eksperimentalni rezultati istraživanja ukazuju na više vrijednosti masenog udjela u primorskoj regiji.<sup>73</sup> Odstupanje se objašnjava geološkim specifičnostima Istre, gdje prisutnost magmatskih stijena značajno doprinosi povećanom sadržaju.<sup>73</sup> Posljedično se podiže prosječni sadržaj za cijelu regiju. Analizom masenih udjela magnezija utvrđeno je da gorska Hrvatska ima najniže prosječne vrijednosti nakon koje slijedi primorska Hrvatska i zatim kontinentalna Hrvatska. U kontinentalnoj Hrvatskoj raspon masenog udjela magnezija kreće se od  $2424 \text{ mg kg}^{-1}$  u korijenu do  $12\,200 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. U gorskoj regiji prosječni maseni udjeli variraju od  $1642 \text{ mg kg}^{-1}$  u korijenu do  $9975$

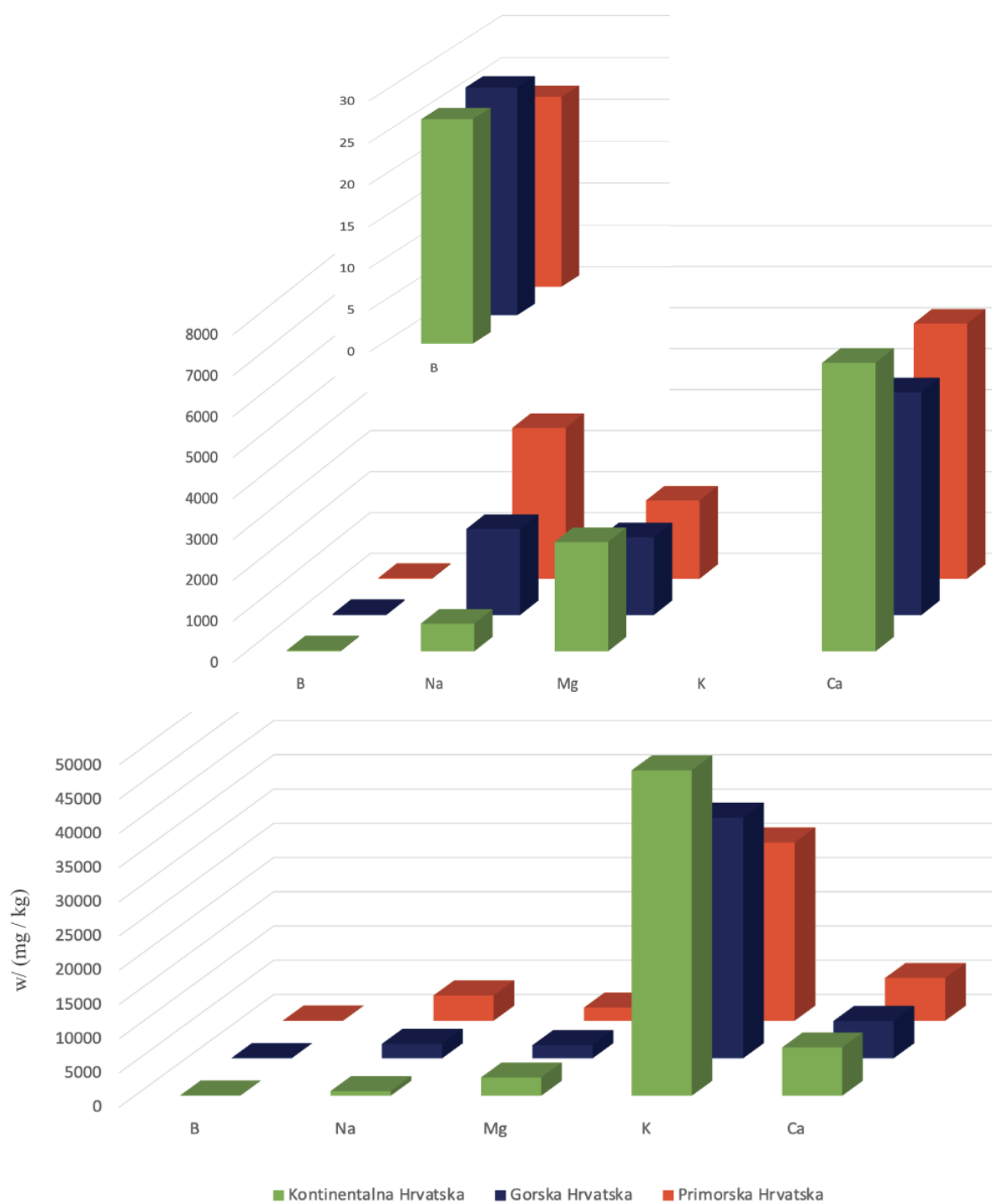
mg kg<sup>-1</sup> u tlu, a u primorskoj Hrvatskoj vrijednosti iznose od 1888 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 12 100 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Najniži maseni udio magnezija u kontinentalnoj i gorskoj Hrvatskoj zabilježen je u korijenu, a najniže vrijednosti pronađene u cvijetu maslačka nalaze se u primorskoj Hrvatskoj. S druge strane, najviši prosječni sadržaj magnezija u sve tri regije nalazi se u tlu što je skladu s literaturom koja ukazuje na nakupljanje magnezija u tlu zbog geoloških i pedoloških faktora. Povećani maseni udio magnezija u Trsteniku Nartskom (29 500 mg kg<sup>-1</sup>) povezana je s blizinom klastičnih stijena bogatim dolomitima uz rijeku Savu. U primorskoj Hrvatskoj, maseni udjeli magnezija pokazuju ekstremne varijacije – niska vrijednost u Puli (3662 mg kg<sup>-1</sup>) prouzročeno flišnim tlom te visoke vrijednosti u Smokvici (27 200 mg kg<sup>-1</sup>) zbog prisutnosti čestica dolomita u plitkom tlu.<sup>73</sup> Iz Tablice 14. je vidljiv povećani maseni udio kalija u usporedbi s drugim elementima budući da ima važnu fiziološku ulogu u regulaciji membranskog potencijala. Maseni udjeli kalija opadaju od gorske Hrvatske prema primorskom pojasu Hrvatske, dok kontinentalna Hrvatska zadržava najveće vrijednosti. U kontinentalnoj Hrvatskoj prosječni sadržaj kalija kreće se od 6672 mg kg<sup>-1</sup> u tlu do 47 500 mg kg<sup>-1</sup> u stabljici. U gorskoj regiji raspon iznosi od 4013 mg kg<sup>-1</sup> u tlu do 42 200 mg kg<sup>-1</sup> u listu, dok u primorskoj Hrvatskoj maseni udjeli variraju od 6256 mg kg<sup>-1</sup> u tlu do 27 400 mg kg<sup>-1</sup> u listu. Najveći maseni udjeli kalija pronađeni su u stabljici kontinentalne Hrvatske te u listu gorske i primorske regije, a najniže vrijednosti u sve tri regije zabilježene su u tlu. Povećani maseni udjeli kalija u tlu objašnjavaju se prisutnošću klastičnih stijena bogatih mineralima kao i antropogenim utjecajem poput primjene pesticida.<sup>73</sup> Sadržaj kalcija raste od kontinentalne preko primorske do gorske Hrvatske. U kontinentalnoj regiji prosječni sadržaj kalcija varira od 4752 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 26 300 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. U gorskoj Hrvatskoj raspon iznosi od 5034 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 119 000 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Primorska regija obogaćena je kalcijem gdje se prosječne vrijednosti masenog udjela kreću od 5103 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 82 300 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Najniži maseni udjeli kalcija u sve tri regije zabilježene su u cvijetu, a najviše vrijednosti pronađene su u tlu. U kontinentalnoj Hrvatskoj posebno se ističu povećani maseni udjeli kalcija u tlu Trstenika Narstkog što je povezano s poplavnim područjem rijeke Save, bogato laporima i karbonatima. U gorskoj Hrvatskoj kod Senjske Drage maseni udio kalcija u tlu iznosi 12 900 mg kg<sup>-1</sup> premašujući tako prosjek gorske regije.

Grafički prikaz masenih udjela elemenata (B, Na, Mg, K, Ca) u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj podijeljene na cvijet (Slika 9.), stabljiku (Slika 10.), list (Slika 11.), korijen (Slika 12.) i tlo (Slika 13.) nalaze se u nastavku.

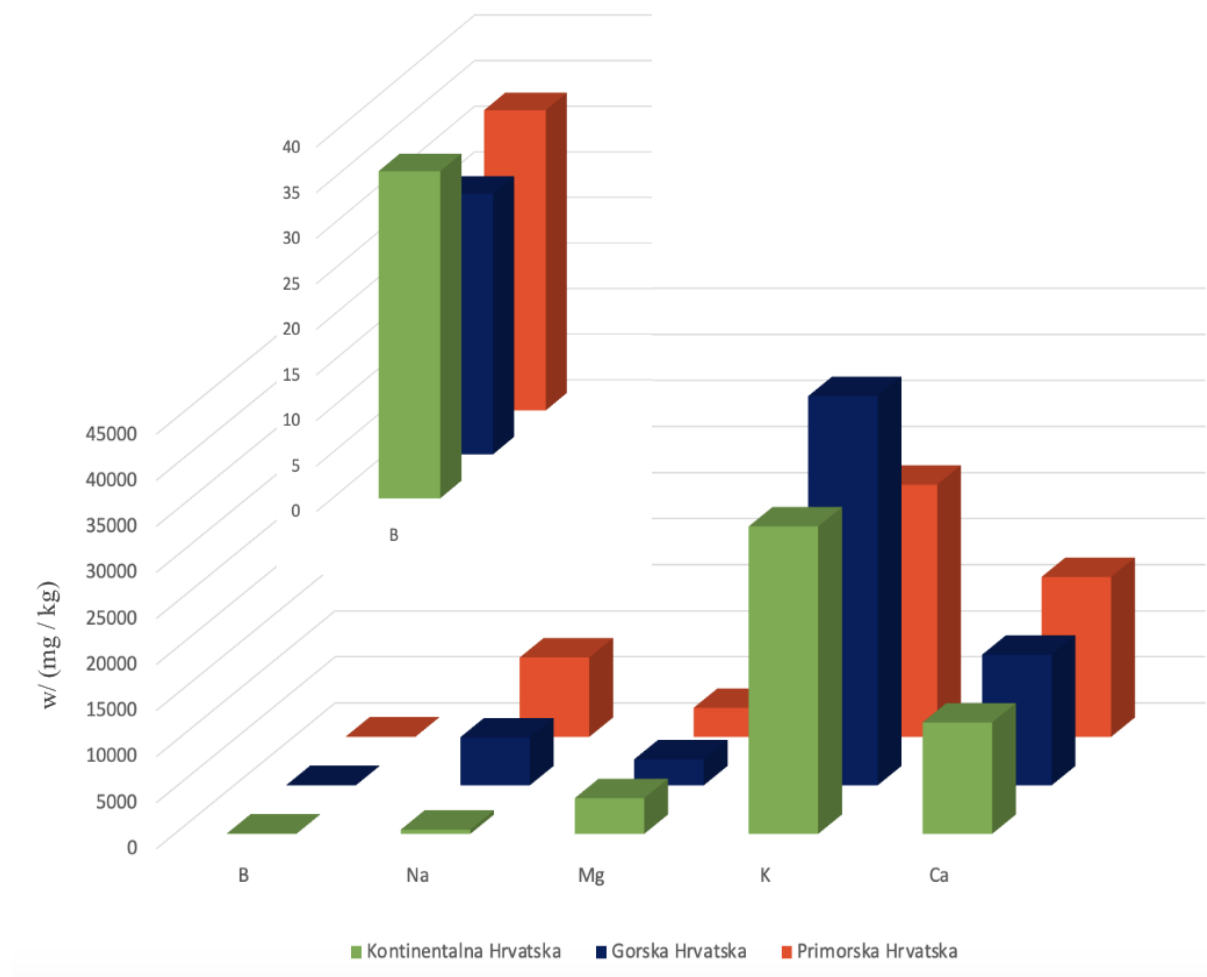




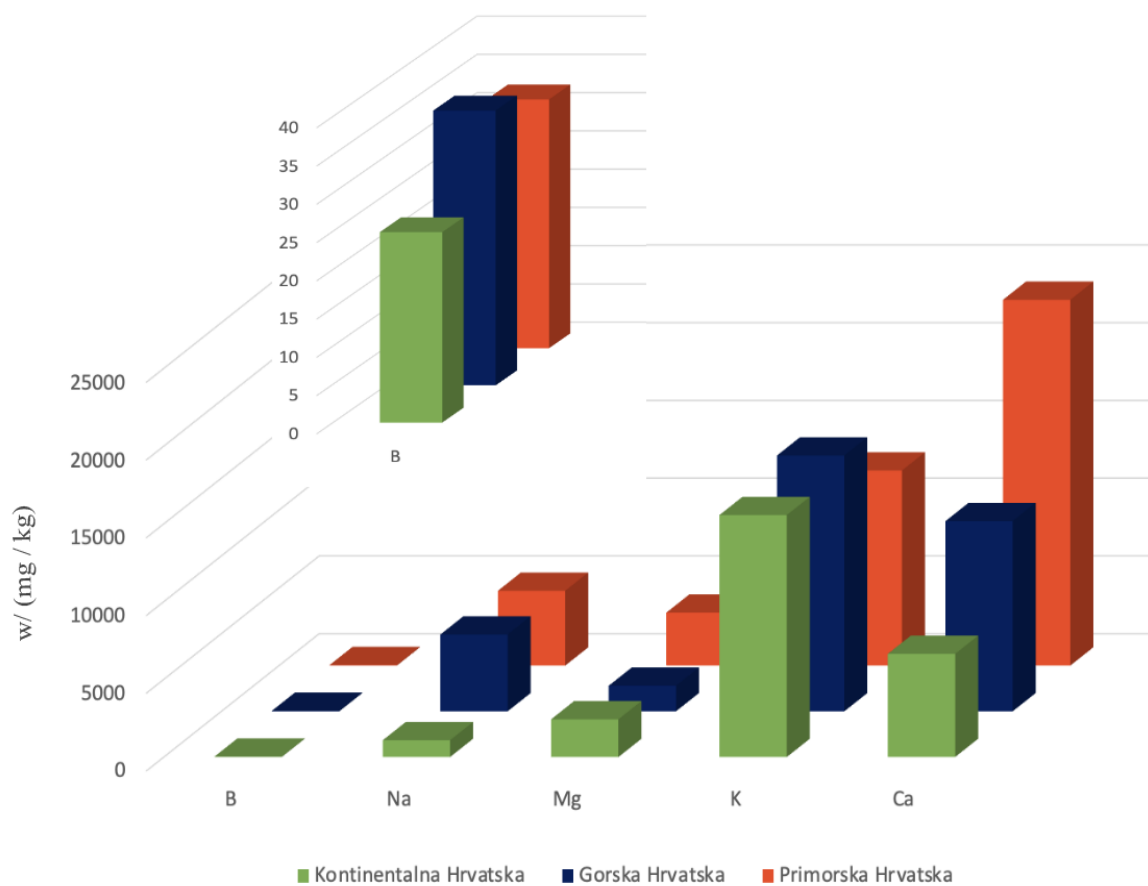
Slika 9. Raspodjela elemenata (B, Na, Mg, K i Ca) u cvijetu maslačka izmjenjenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj



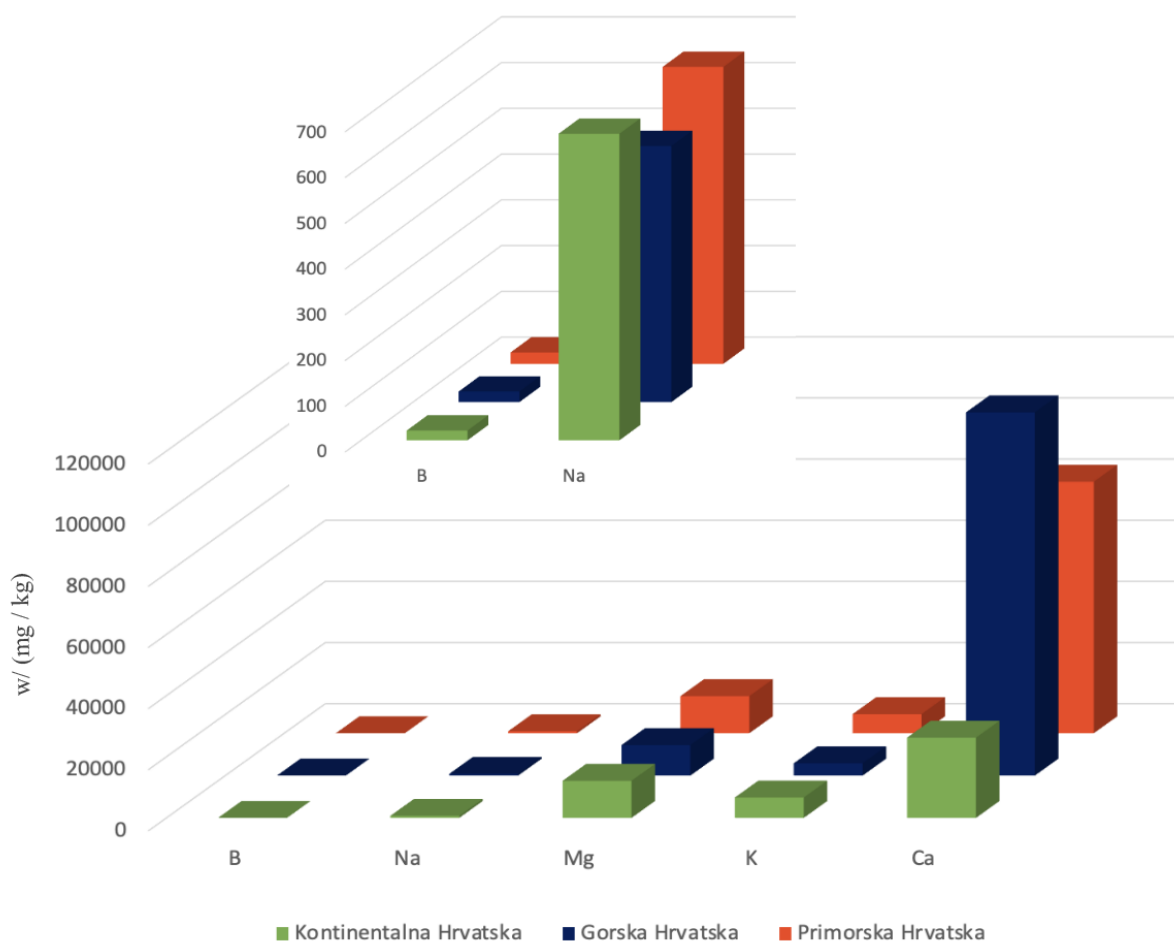
Slika 10. Raspodjela elemenata (B, Na, Mg, K i Ca) u stabljici maslačka izmjenjenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj



Slika 11. Raspodjela elemenata (B, Na, Mg, K i Ca) u listu maslačka izmjenjenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj



Slika 12. Raspodjela elemenata (B, Na, Mg, K i Ca) u korijenu maslačka izmjenjenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj



Slika 13. Raspodjela elemenata (B, Na, Mg, K i Ca) u uzorku tla u neposrednoj blizini biljke maslačka izmjerenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj

Maseni udjeli mikroelemenata (Mn, Fe, Cu, Zn, Mo), toksičnih elemenata (Cr, Cd, Pb) i potencijalno esencijalnih elemenata (Co, Ni, V) u maslačku i uzorcima tla prikazani su u Tablici 15.

Tablica 15. Vrijednosti masenih udjela (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u dijelovima biljke maslačka i uzorka tla na tri klimatska područja Hrvatske

Uzorak		w / mg kg <sup>-1</sup>										
		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Pb	Cd
CVIJET	Kontinentalna Hrvatska	1,11	1,50	36,7	599,9	0,37	2,58	14,9	35,4	0,83	0,56	0,081
	Gorska Hrvatska	0,18	2,92	17,9	112,9	0,076	0,55	12,3	40,4	0,32	0,40	0,11
	Primorska Hrvatska	0,39	0,38	22,6	174,0	0,10	1,26	10,4	32,1	0,95	0,55	0,075
STABLJICA	Kontinentalna Hrvatska	2,16	1,81	38,6	1006,3	0,53	1,84	9,41	32,1	0,91	1,47	0,21
	Gorska Hrvatska	0,43	< LOD	18,8	184,0	0,13	0,57	8,06	27,3	0,46	0,69	0,076
	Primorska Hrvatska	1,54	1,35	24,3	435,5	0,24	1,31	9,27	26,8	0,90	1,00	0,15
LIST	Kontinentalna Hrvatska	1,46	1,48	47,6	778,9	0,46	2,12	11,7	32,7	1,84	1,19	0,21
	Gorska Hrvatska	0,58	0,89	40,7	270,5	0,15	0,73	15,0	63,6	1,31	0,84	0,14
	Primorska Hrvatska	1,14	1,28	56,9	402,9	0,25	1,62	12,6	54,2	2,16	2,53	0,37
KORIJEN	Kontinentalna Hrvatska	8,15	6,49	98,4	3946,0	2,00	6,01	26,3	55,9	1,10	3,94	0,27
	Gorska Hrvatska	3,43	2,03	40,7	777,5	0,54	1,34	17,3	76,2	1,13	2,33	0,30
	Primorska Hrvatska	21,6	26,8	174,4	5959,0	3,44	19,4	28,1	87,7	2,52	10,4	0,48
TLO	Kontinentalna Hrvatska	71,3	51,9	620,2	28997	14,6	40,5	51,1	125,2	1,94	27,9	0,29
	Gorska Hrvatska	69,5	40,5	514,7	19555	9,46	27,0	41,1	228,7	2,54	47,3	0,58
	Primorska Hrvatska	103,0	74,3	632,2	24186	12,3	62,0	38,5	152,3	1,92	34,6	0,85

Vrijednosti masenih udjela vanadija u kontinentalnom dijelu zemlje kreću se od 1,11 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 71,3 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. U gorskoj Hrvatskoj se prosječni sadržaj kreće se od 0,18 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 69,5 mg kg<sup>-1</sup> u tlu i za primorski pojas od 0,39 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 103,0 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. U prosjeku se maseni udio vanadija povećava od gorske prema kontinentalnoj do primorske Hrvatske. Općenito, najniži maseni udjeli vanadija uočeni su u cvijetu maslačka, a najveći u uzorcima tla. Obogaćivanjem vanadija u tlu kontinentalne Hrvatske (Modruš 147,6 mg kg<sup>-1</sup>) i zbog trošenja karbonata u poplavnim sedimentima Save

(Abesinija jezero 84,6 mg kg<sup>-1</sup>) prosječno se podiže sadržaj vanadija cijele regije. Primorska Hrvatska sadržava najveće masene udjele vanadija u tlu te su one obično iznad dvostruke vrijednosti europskog prosjeka. Srednja Dalmacija (Šibenik 182,0 mg kg<sup>-1</sup>) posjeduje najviše masene udjele vanadija u tlu kao posljedica prisustva srednjeg boksitnog pojasa dok su najniže vrijednosti očekivane u Puli (51,6 mg kg<sup>-1</sup>) kao rezultat flišnih tla.

U kontinentalnom dijelu Hrvatske prosječni maseni udjeli kroma iznose 1,48 mg kg<sup>-1</sup> u uzorku lista, dok u uzorku tla ta vrijednost iznosi 51,9 mg kg<sup>-1</sup>. S druge strane, u gorskoj Hrvatskoj maseni udjeli kroma se kreću od vrijednosti ispod detekcijskih granica u stabljici do 40,5 mg kg<sup>-1</sup> u tlu, a u primorskoj Hrvatskoj od 0,39 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 74,3 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Prosječni sadržaj kroma raste od gorske prema kontinentalnoj do primorske Hrvatske. Najniži maseni udjeli kroma u kontinentalnoj i primorskoj regiji zabilježeni su u listu, u gorskoj u stabljici, a najveće vrijednosti masenog udjela u sve tri regije uočene su u tlu. Dopuštene vrijednosti masenog udjela kroma u ljekovitom bilju prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji ne smiju prelaziti 2 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>74</sup> Prosječni maseni udjeli kroma u uzorcima cvijeta (4,75 mg kg<sup>-1</sup>), stabljike (4,80 mg kg<sup>-1</sup>) i lista (3,30 mg kg<sup>-1</sup>) maslačka kod jezera Abesinije prelaze dopuštene granice u kontinentalnom dijelu Hrvatske kao rezultat intenzivnih industrijskih aktivnosti i prometa. Također, u korijenu biljke maslačka cijela Varaždinska županija (14,3 mg kg<sup>-1</sup>; 10,1 mg kg<sup>-1</sup>; 11,1 mg kg<sup>-1</sup>) i Modruš prelaze dopuštene vrijednosti (3,83 mg kg<sup>-1</sup>). U gorskoj regiji, uzorci cvijeta (5,27 mg kg<sup>-1</sup>) i korijena (3,65 mg kg<sup>-1</sup>) maslačka s područja Žute Lokve posljedica su lokalnih zagađenja. Nadalje, zabilježeni su visoki maseni udjeli kroma u stabljici kod Dubrovnika (3,81 mg kg<sup>-1</sup>) zatim u korijenu maslačka u Puli, Zadru, Šibeniku, Splitu, Pelješcu i Dubrovniku (10,2 mg kg<sup>-1</sup>; 47,5 mg kg<sup>-1</sup>; 28,3 mg kg<sup>-1</sup>; 96,9 mg kg<sup>-1</sup>; 5,38 mg kg<sup>-1</sup>; 22,2 mg kg<sup>-1</sup>). Na temelju literature za područja uz poplavne dijelove Save i Hrvatskog Zagorja očekivani su viši maseni udjeli kroma u tlu. U kontinentalnom tlu u blizini Abesinije jezera (62,4 mg kg<sup>-1</sup>), Varaždinskih Toplica (55,5 mg kg<sup>-1</sup>) te u okolini Tužna (60,4 mg kg<sup>-1</sup>) i Modruša (73,7 mg kg<sup>-1</sup>) potvrđene su više vrijednosti zbog teških mineralnih frakcija u riječnim sedimentima. Prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, maseni udio kroma za praškasto - ilovasto tlo trebao bi iznositi od 40 do 80 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>75</sup> Područja kod kojih se dopuštene granice prelaze nalaze se u tlu primorske Hrvatske (Šibenik 136,3 mg kg<sup>-1</sup>; Split 94,4 mg kg<sup>-1</sup>; Pelješac 81,3 mg kg<sup>-1</sup> i Dubrovnik 81,1 mg kg<sup>-1</sup>) kao posljedica trošenja boksitnih ležišta.

Maseni udjeli mangana u kontinentalnom dijelu Hrvatske iznose od 36,7 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 620,2 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Također, u gorskoj regiji vrijednosti se kreću od 17,9 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 514,7 mg kg<sup>-1</sup> u tlu dok u primorskoj Hrvatskoj sežu od 22,6 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 632,2 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Prosječni maseni udjeli mangana padaju od kontinentalnog preko primorskog do gorskog područja. Uočeno, najniže vrijednosti masenih udjela u sve tri regije nalaze se u cvijetu maslačka, najviše u tlu. U kontinentalnom dijelu zemlje, najveći maseni udio mangana je u Modrušu (1042 mg kg<sup>-1</sup>) kao posljedica rudne pojave tog elementa. Gorska Hrvatska ima podjednaku prostornu raspodjelu koncentracije mangana dok je najmanja koncentracija mangana u tlu prisutna kod Vratnika (287,8 mg kg<sup>-1</sup>), a najveća u Žutoj Lokvi (631,0 mg kg<sup>-1</sup>). U primorskoj Hrvatskoj su maseni udjeli mangana u tlu najviše od svih regija bez obzira na lokalne anomalije posebno u području Dalmacije (Split i Šibenik, redom 1201,1 mg kg<sup>-1</sup> i 751,3 mg kg<sup>-1</sup>) vezano uz onečišćenja industrijom lakih metala.

Prosječni maseni udjeli željeza u kontinentalnom području kreću se u granicama od 599,9 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 29 000 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Na području gorske Hrvatske maseni udio željeza varira od 112,9 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 19 600 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. U primorskom pojasu vrijednosti masenog udjela nalaze su u rasponu od 174,0 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 24 200 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Sadržaj željeza povećava se od gorske prema primorskoj do kontinentalne Hrvatske te u svim regijama najniži maseni udio nađen je u cvijetu maslačka, a najveći u tlu. U kontinentalnom tlu povećani maseni udio željeza nalazi se u dolini rijeke Save (Abesinija jezero; 32 900 mg kg<sup>-1</sup>) kao rezultat promjenjivog pH u riječnim dolinama gdje se željezo često pojavljuje u obliku Fe oksid-hidroksida. Također, uočeni su povećani udjeli željeza u okolini Tužnog (37 700 mg kg<sup>-1</sup>) zbog postavljanja željeznih stupova kao ključnog koraka u osiguravanju stabilnosti vinove loze. Minimalni sadržaj željeza očekivan je uz tla razvijenih na paleozojskim klastičnim stijenama Like (Vratnik, 11 400 mg kg<sup>-1</sup>). Nadalje, niski udjeli željeza prisutni su u blizini flišnih tla (Smokvica, 12 500 mg kg<sup>-1</sup>) dok se više vrijednosti nalaze u srednjoj Dalmaciji kao posljedica atmosferskog zagađenja koje uključuje teške metale (Šibenik, 36 300 mg kg<sup>-1</sup>).

Vrijednosti masenih udjela kobalta u kontinentalnoj Hrvatskoj kreću se od 0,37 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 14,6 mg kg<sup>-1</sup> u tlu, a u gorskoj od 0,076 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 9,46 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Udio kobalta u primorskom pojasu varira od 0,10 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu maslačka do 12,3 mg kg<sup>-1</sup> u tlu dok se sadržaj kobalta u sve tri regije povećava kao kod željeza. Poznate dopuštene granice kobalta u tlu nisu određene pravilnikom. U kontinentalnom tlu uočene su povećani maseni



udjeli kobalta kod Modruša ( $29,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) uslijed teških mineralnih frakcija u sedimentima. U tlu gorske Hrvatske očekuje se manji maseni udio od primorske regije što je i potvrđeno. Najmanji maseni udio kobalta nalazi se kod Vratnika ( $5,65 \text{ mg kg}^{-1}$ ) dok je najveći u blizini Senjske Drage ( $13,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Primorsko tlo kod Splita ( $20,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zbog industrije teških metala sadržava relativno visok maseni udio kobalta.

U kontinentalnoj Hrvatskoj maseni udjeli nikla u prosjeku se kreću od  $1,84 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $40,5 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu dok u gorskoj Hrvatskoj variraju od  $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do  $27,0 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. U primorskoj Hrvatskoj udjeli nikla kreću se od  $1,26 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu maslačka do  $62,0 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. Općenito, udio nikla raste od gorske prema kontinentalnoj regiji, a najviše vrijednosti zabilježene su u primorskoj Hrvatskoj. Najveći prosječni maseni udjeli nikla prisutni su u tlu svih triju regija. Svjetska zdravstvena organizacija ne definira dopuštene granice za udjele nikla u ljekovitom bilju, ali pravilnik o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja navodi dozvoljene granice nikla u praškasto - ilovastom tlu u rasponu od 30 do  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Visoki maseni udjeli nikla potvrđeni su u Tužnom i Varaždinskim Toplicama gdje iznose  $45,9 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $47,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . U gorskom tlu Hrvatske zabilježen je povišeni udio u Senju i Žutoj Lokvi, a vrijednosti masenog udjela iznose  $35,1 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $35,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . U primorskoj Hrvatskoj, udio nikla u tlu doseže najviše razine u usporedbi s ostalim regijama te premašuje propisane granične vrijednosti definirane pravilnikom. Povećane vrijednosti nikla zabilježene su u Šibeniku ( $100,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Splitu ( $96,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pelješcu ( $75,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Dubrovniku ( $76,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) kao posljedica industrije teških metala i lokalnih zagađenja.

Prosječni maseni udjeli bakra u maslačku iz kontinentalnog dijela Hrvatske kreću se od  $9,41 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $51,1 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. U gorskom području udio varira od  $8,06 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $41,1 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu dok u primorskom pojasu iznosi od  $9,27 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $38,5 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu, ali sadržaj bakra u korijenu u svim regijama ne odskaje znatno od najveće koncentracije tla. Od juga prema sjeveru Hrvatske prosječni udio bakra se povećava. Najniži prosječni maseni udjeli pronađeni su u stabljici u svim regijama, dok su najveći kao kod ostatka elementa zabilježene u tlu. Smjernice propisane od strane Svjetske zdravstvene organizacije za dozvoljeni udio nikla u ljekovitom bilju zasad ne postoje, ali za za ilovasto - praškasta tla prema odredbama objavljenim u pravilniku o zaštiti poljoprivrednih zemljišta dopušteni udjeli nikla su u rasponu od 60 do  $90 \text{ mg kg}^{-1}$ . Na aluvijalnim sedimentima rijeke Save kod Trstenika Nartskog potvrđene su više vrijednosti nikla ( $69,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) kao posljedica rudarskih aktivnosti

i antropogenog unosa elementa u tlo. Najveći zabilježeni maseni udio bakra u tlu koji premašuje dozvoljene vrijednosti u svim dijelovima Hrvatske je u Tužnom ( $137,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zbog dugotrajnog izlaganja modroj galici u vinogradarstvu. U gorskom tlu raspodjela bakra je ujednačena uz iznimku jugoistočnih dijelova Like koji imaju veći udio od prosjeka navedene regije (Senjska Draga;  $66,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Tlo u primorskoj Hrvatskoj karakteriziraju najviše vrijednosti bakra što se može pripisati antropogenim utjecajima, ponajviše intenzivnoj poljoprivredi i vinogradarstvu. Split ima najveći udio bakra u usporedbi s ostatkom primorske regije od  $57,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Iako primorska regija u prosjeku bilježi visoke masene udjele bakra, kontinentalna Hrvatska zbog najvećeg masenog udjela bakra u Tužnom podiže prosjek čitavoj regiji.

Kontinentalni dio Hrvatske obilježen je prosječnim masenim udjelima cinka u maslačku od  $32,1 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $125,2 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu, dok se u gorskom dijelu udjeli kreću od  $27,3 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $228,7 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. S druge strane, u primorskoj Hrvatskoj maseni udjeli cinka variraju od  $26,8 \text{ mg kg}^{-1}$  u stabljici do  $152,3 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. Sadržaj cinka u prosjeku se povećava od kontinentalne preko primorske do gorske Hrvatske. Svjetska zdravstvena organizacija određuje prihvatljive granice za maseni udio cinka u ljekovitom bilju od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  te uzorci cvijeta, stabljika i lista maslačka ne prelaze dozvoljenu vrijednost u svim regijama. U Varaždinskom tlu udio cinka u korijenu iznosi  $157,6 \text{ mg kg}^{-1}$  što je ujedno i najveći udio u kontinentalnom dijelu. Mogući razlog povećane apsorpcije cinka u korijenu maslačka je utjecaj antropogenih izvora osobito emisija vezana uz promet i aktivnosti vezane uz parkiranje vozila. Također, ističe se maseni udio cinka u korijenu maslačka kod Zadra ( $244,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) čije povećanje koncentracije je rezultat industrije teških metala. U kontinentalnom tlu Hrvatske najveći udio cinka zabilježen je kod Varaždina ( $244,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) čime se prelazi dozvoljena vrijednost propisana pravilnikom za poljoprivredna praškasta - ilovasta tla ( $60 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$ ). U gorskom tlu jugoistočni dijelovi Like, Senjska Draga ( $276,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Senj s najvećim masenim udjelom cinka u svim regijama od  $447,1 \text{ mg kg}^{-1}$  potvrđuje očekivane vrijednosti za navedenu regiju. Udio cinka u primorskom tlu je dvostruko viša od prosjeka Europe, iako je za područje srednje i južne Dalmacije očekivani udio do  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  što je i dokazano analizom (Zadar  $155,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Šibenik  $101,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Split  $98,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Smokvica  $184,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Pelješac  $120,2 \text{ mg kg}^{-1}$  i Dubrovnik  $105,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

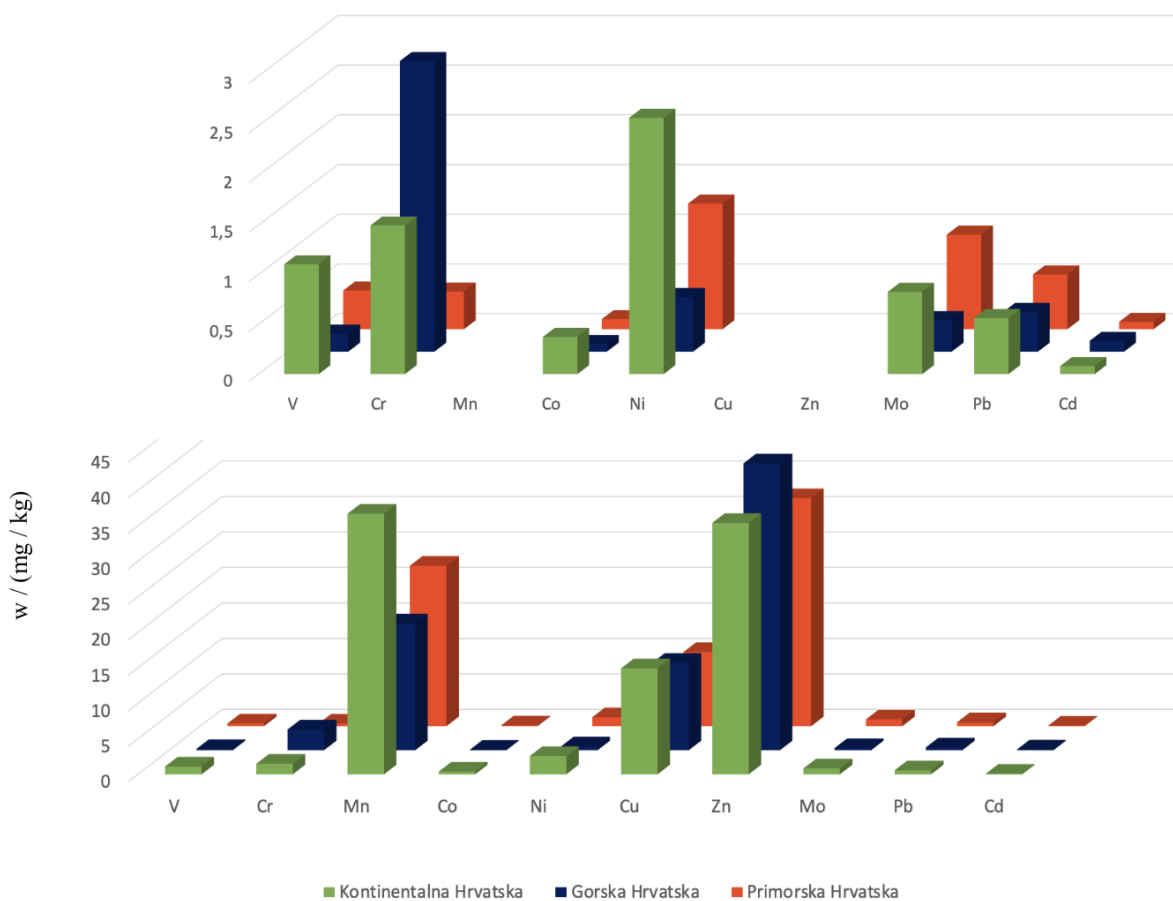
U prosjeku maseni udjeli molibdena u kontinentalnom dijelu Hrvatske kreću se od  $0,83 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do  $1,94 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu, a u gorskoj regiji variraju od  $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do

2,54 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. U primorskoj regiji udjeli se kreću od 0,90 mg kg<sup>-1</sup> u stabljici do 2,52 mg kg<sup>-1</sup> u korijenu. Općenito, udjeli molibdena rastu od gorske prema kontinentalnoj regiji, s najvišim vrijednostima u primorskoj Hrvatskoj. Najniži udjeli molibdena zabilježeni su u cvijetu maslačka gorske i kontinentalne Hrvatske, dok je u primorskoj regiji najniži maseni udio prisutan u stabljici. Najveće vrijednosti molibdena uočene su u gorskoj i kontinentalnoj regiji u tlu, dok je u primorskoj regiji udio najviši u korijenu. Svjetska zdravstvena organizacija nije utvrdila dopuštene granice molibdena u ljekovitom bilju. Tlo kod Sesevskog Kraljevca s masenim udjelom od 5,74 mg kg<sup>-1</sup> i Modruš s 4,29 mg kg<sup>-1</sup> izdvajaju se u usporedbi s ostalim lokacijama čiji maseni udjeli su u prosjeku oko 0,70 mg kg<sup>-1</sup>. U gorskoj regiji, najveći udio molibdena u tlu zabilježen je u Senju (2,92 mg kg<sup>-1</sup>) i Žutoj Lokvi (4,44 mg kg<sup>-1</sup>). Sadržaj molibdena u korijenu maslačka posebno se izdvaja u Splitu gdje doseže 12,5 mg kg<sup>-1</sup> te posljedično znatno podiže prosječni maseni udio u cijeloj regiji.

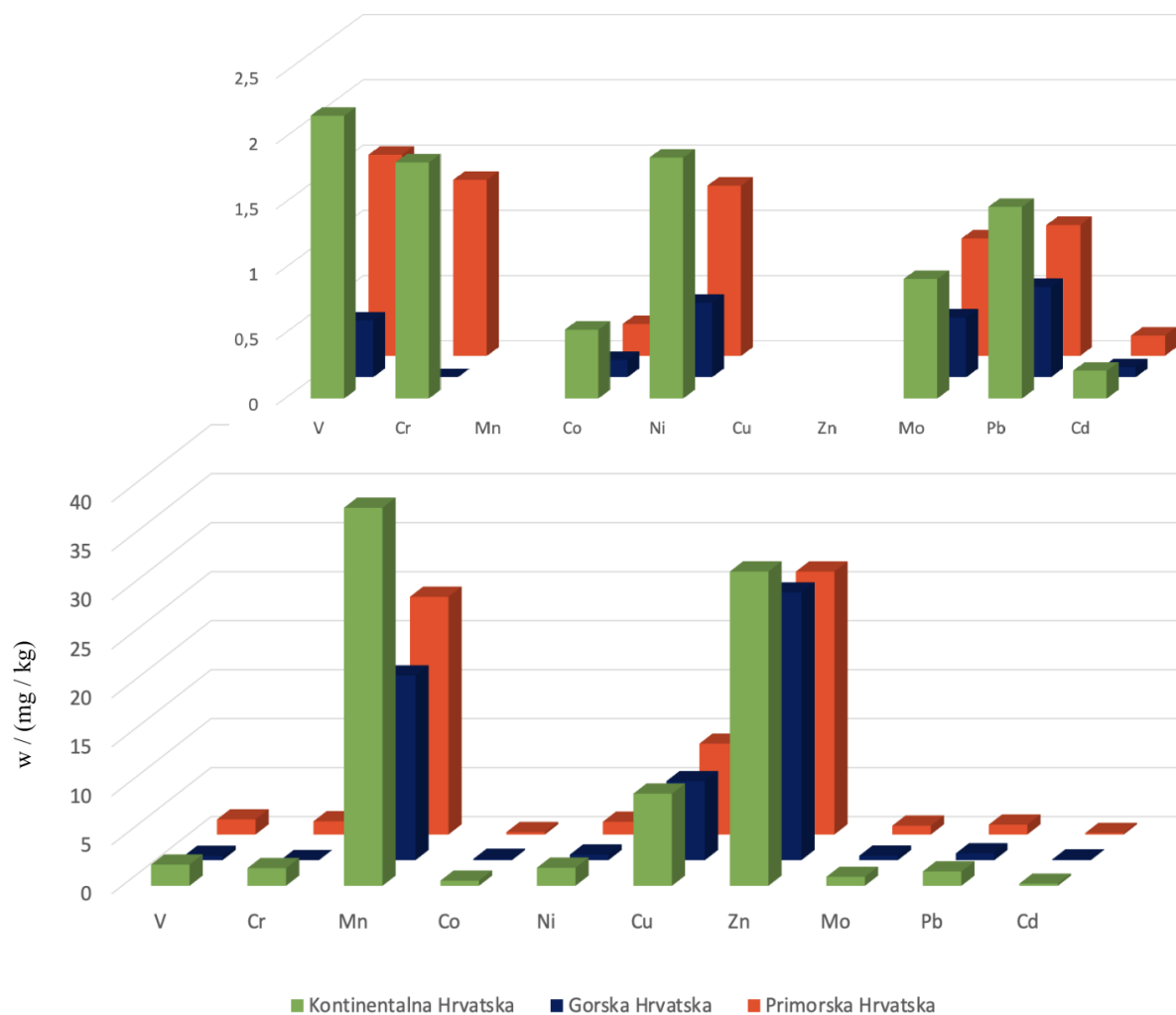
Na sjeveru Hrvatske udio kadmija se kreće od 0,081 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 0,29 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. U središnjoj Hrvatskoj prosječni udjeli kadmija nalaze se u rasponu od 0,076 mg kg<sup>-1</sup> u stabljici do 0,58 mg kg<sup>-1</sup> u tlu, dok u južnoj regiji variraju od 0,075 mg kg<sup>-1</sup> u cvijetu do 0,85 mg kg<sup>-1</sup> u tlu. Prosječni maseni udio kadmija raste od sjevera prema južnom dijelu zemlje. U ljekovitom bilju granična vrijednost kadmija iznosi 0,3 mg kg<sup>-1</sup>. U stabljici maslačka kod Abesinije jezera i Trstenika Nartskog uočeni su udjeli u iznosu od 0,39 mg kg<sup>-1</sup> i 0,55 mg kg<sup>-1</sup> kao mogući rezultat intenzivnih industrijskih aktivnosti, posebno zbog povećane frekvencije kamionskog prometa. Nadalje, u listu maslačka zabilježen je povećani udio kadmija u blizini jezera Abesinija (0,49 mg kg<sup>-1</sup>). U korijenu maslačka kod Tužna i Modruša također su primijećeni veći maseni udjeli (0,38 mg kg<sup>-1</sup> i 0,60 mg kg<sup>-1</sup>). U gorskoj regiji jedino je korijen maslačka iz Žute Lokve zabilježen s udjelom kadmija od 0,75 mg kg<sup>-1</sup> što se može povezati s lokalnim onečišćenjem. U primorskoj Hrvatskoj, prekoračenje dopuštenih granica kadmija zabilježeno je u listu i korijenu maslačka. Gradovi koji prelaze dopuštene vrijednosti kadmija u korijenu su Zadar, Šibenik, Split, Smokvica, Pelješac i Dubrovnik s vrijednostima: 0,51 mg kg<sup>-1</sup>; 0,37 mg kg<sup>-1</sup>; 0,47 mg kg<sup>-1</sup>; 0,30 mg kg<sup>-1</sup>; 0,78 mg kg<sup>-1</sup>; i 0,87 mg kg<sup>-1</sup>. U listu maslačka dopuštene granice prelaze Šibenik, Pelješac i Smokvica s udjelima od 0,43 mg kg<sup>-1</sup>, 0,73 mg kg<sup>-1</sup> i 0,82 mg kg<sup>-1</sup> posljedično zbog lokalnog i industrijskog zagađenja. U tlu dozvoljeni maseni udio kadmija nalazi se u rasponu od 0,5 do 1,0 mg kg<sup>-1</sup>. Kontinentalno i gorsko tlo nemaju zabilježenu nijednu vrijednost iznad maksimalne dozvoljene, dok u primorskom tlu kod Dubrovnika i Pelješca udjeli kadmija iznose 1,57 i 1,59 mg kg<sup>-1</sup>.

Prosječni sadržaj olova u kontinentalnom dijelu Hrvatske varira od  $0,56 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do  $27,9 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. U gorskoj Hrvatskoj vrijednosti masenih udjela olova nalaze se u rasponu od  $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do  $47,3 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu, a u primorskoj se kreću od  $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$  u cvijetu do  $34,6 \text{ mg kg}^{-1}$  u tlu. Gorska Hrvatska posjeduje najviše prosječne vrijednosti olova zatim primorska do kontinentalnog dijela države. Dopušteni maseni udio olova u biljnom ljekovitom materijalu je  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  te u sjevernom dijelu Hrvatske korijen maslačka u okolici Varaždina prelazi granične vrijednosti u iznosu od  $12,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Također, u listu i korijenu maslačka u Puli udjeli olova su  $13,9 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $10,8 \text{ mg kg}^{-1}$  zbog lokalnih zagađenja. Antropogeni utjecaj je zaslužan za izuzetno visoke vrijednosti masenog udjela olova u korijenu maslačka u Splitu ( $40,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Prema pravilniku o poljoprivrednim tlima granični maseni udio je u rasponu od 50 i  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . U svim regijama nema odstupanja od dopuštenih granica u tlu, ali planinsko područje gorske Hrvatske odlikuje velikom masenim udjelom olova, najviše zbog atmosferskog onečišćenja.

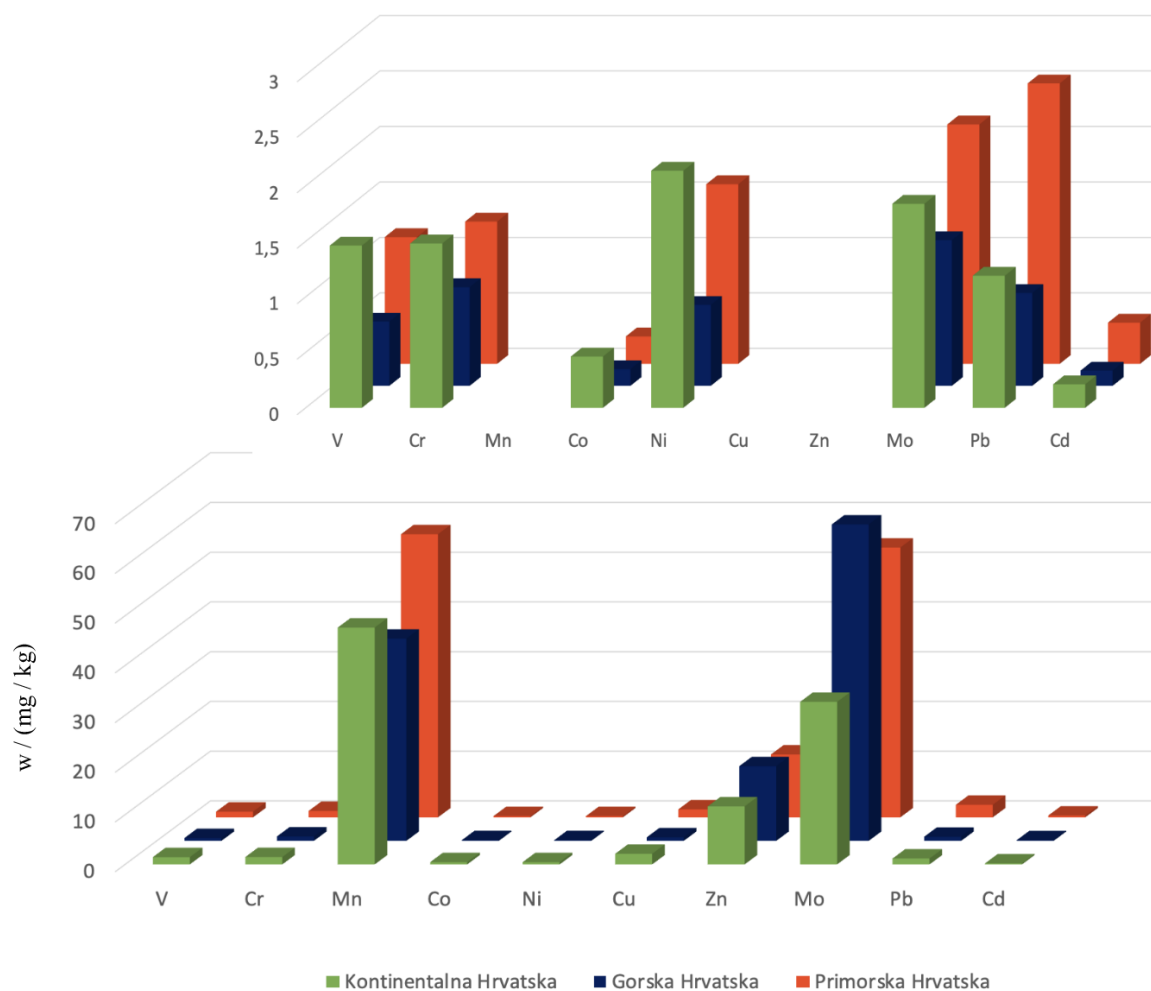
Grafički prikaz masenih udjela elemenata (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj podijeljene na cvijet (Slika 14.), stabljiku (Slika 15.), list (Slika 16.), korijen (Slika 17.) i tlo (Slika 18.) nalaze se u nastavku.



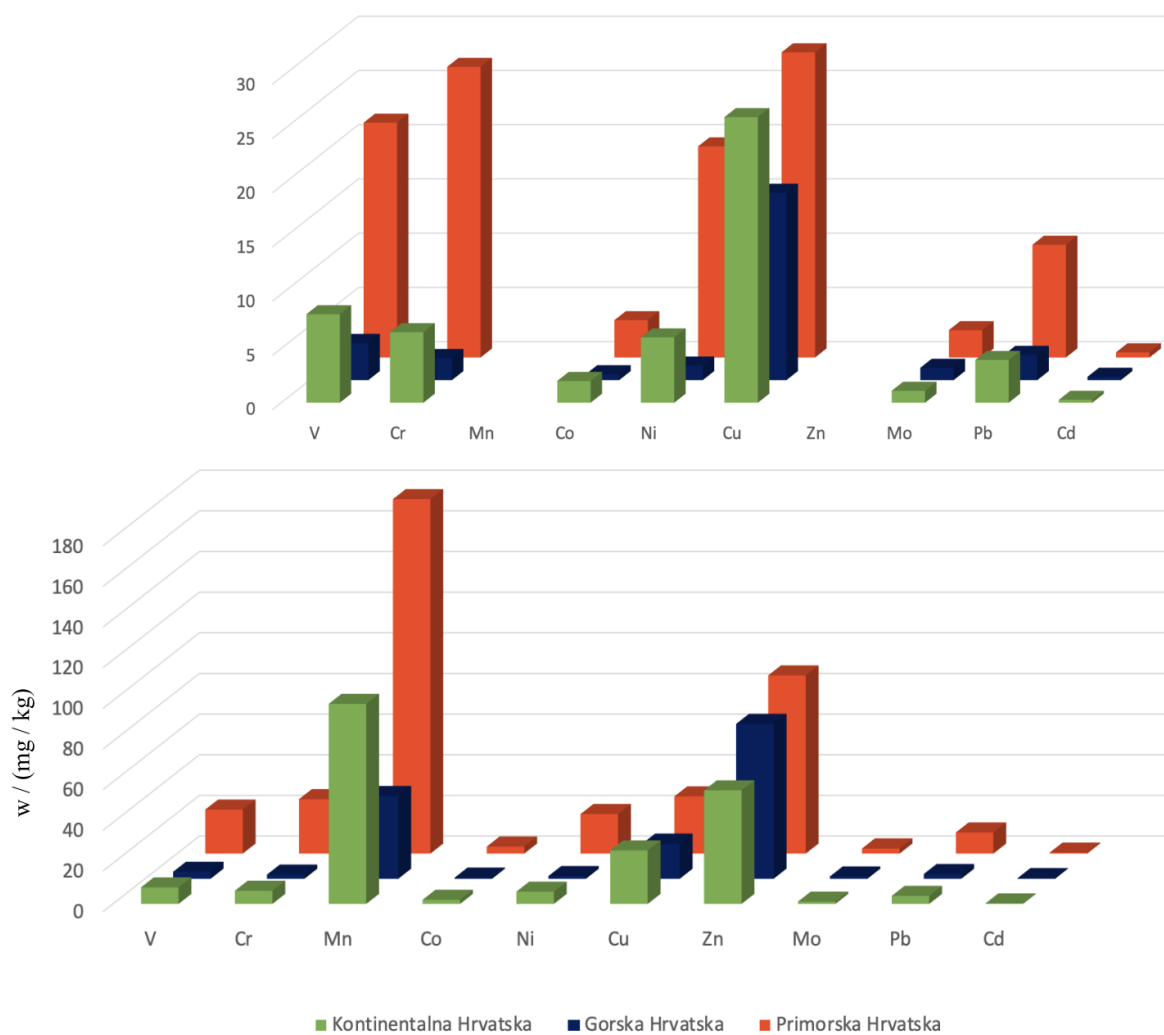
Slika 14. Raspodjela elemenata (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u cvijetu maslačka izmjerenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj



Slika 15. Raspodjela elemenata (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u stabljici maslačka izmjerenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj

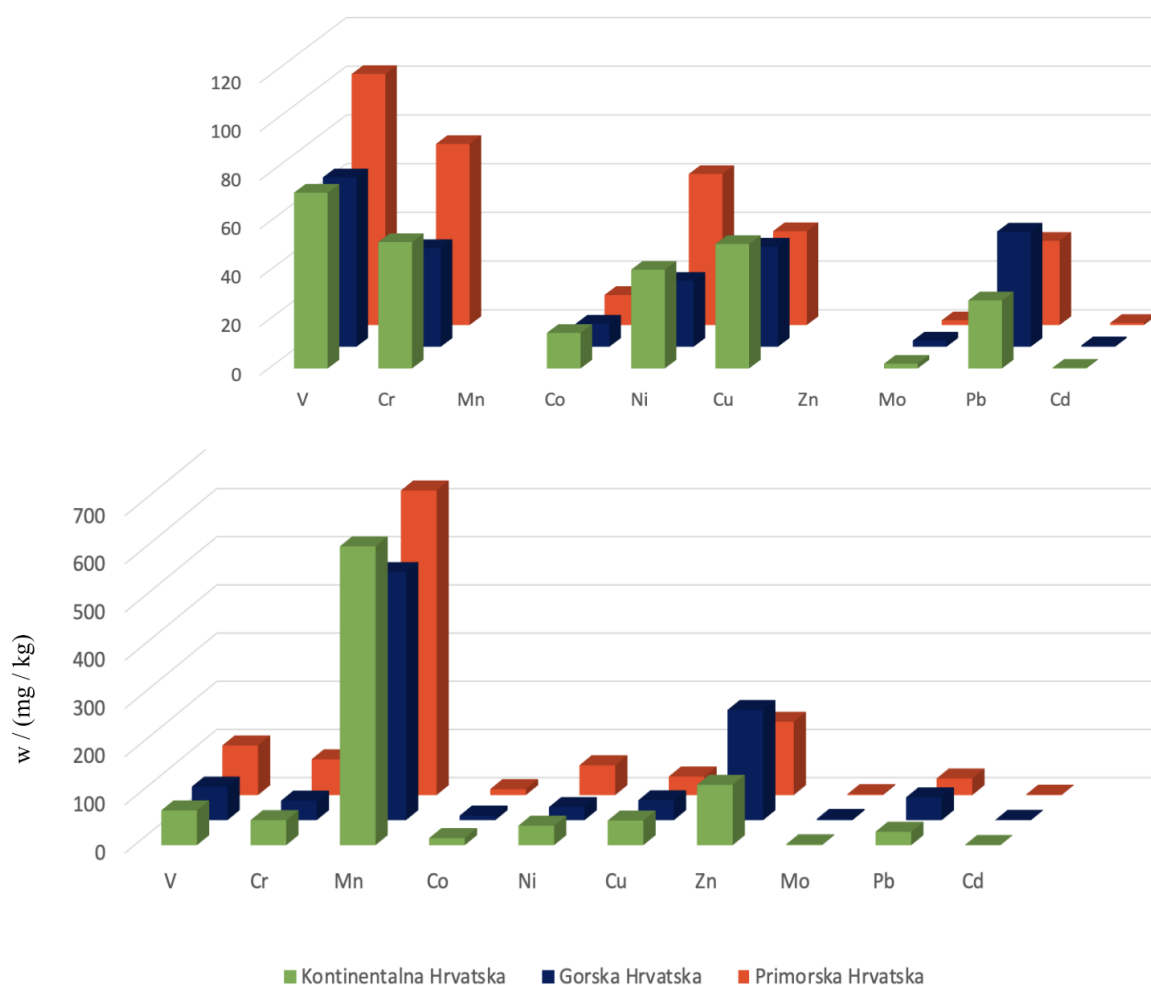


Slika 16. Raspodjela elemenata (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u listu maslačka izmjerenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj



Slika 17. Raspodjela elemenata (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u korijenu maslačka izmjerenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj





Slika 18. Raspodjela elemenata (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Cd) u tlu izmjerenih spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu u kontinentalnoj, gorskoj i primorskoj Hrvatskoj

Prosječne vrijednosti udjela željeza za dijelove biljke i tlo veće su u svim regijama od ostalih elemenata navedene skupine iz razloga što se radi o mjestu uzorkovanja koja su većinom urbana i zagađena područja.

## § 5. ZAKLJUČAK

Prosječni sadržaj bora, natrija, magnezija, kalija i kalcija u različitim regijama Hrvatske i dijelovima maslačka (lat. *Taraxacum officinale*) pokazuje specifične trendove ovisno o geografskim, geološkim i biološkim čimbenicima.

Maseni udio bora u uzorcima cvijeta i stabljike postupno raste od primorske (30,9 mg kg<sup>-1</sup>; 22,6 mg kg<sup>-1</sup>) prema kontinentalnoj regiji (32,8 mg kg<sup>-1</sup>; 26,8 mg kg<sup>-1</sup>), s najvišim vrijednostima u gorskoj regiji (36,3 mg kg<sup>-1</sup>; 27,2 mg kg<sup>-1</sup>), dok udio bora u listu rasti od gorske (28,6 mg kg<sup>-1</sup>) prema primorskoj (32,9 mg kg<sup>-1</sup>) do kontinentalne Hrvatske (35,9 mg kg<sup>-1</sup>). Nadalje, kod korijena udio bora raste obratno od masenog udjela u listu, a u tlu dolazi do trenda opadanja vrijednosti bora od juga (25,0 mg kg<sup>-1</sup>) prema sjeveru Hrvatske (21,3 mg kg<sup>-1</sup>). Najveći maseni udio bora zabilježen je u nadzemnim dijelovima maslačka, dok je najniža u tlu i podzemnim dijelovima biljke. Udio natrija u cvijetu, stabljici i listu raste od sjeverne (399,8 mg kg<sup>-1</sup>; 673,8 mg kg<sup>-1</sup>; 451,8 mg kg<sup>-1</sup>) preko središnje (1088 mg kg<sup>-1</sup>; 2103 mg kg<sup>-1</sup>; 5216 mg kg<sup>-1</sup>) do južne Hrvatske (2253 mg kg<sup>-1</sup>; 3682 mg kg<sup>-1</sup>; 8613 mg kg<sup>-1</sup>), a najveće vrijednosti natrija pronađene su u korijenu i iznose 4937 mg kg<sup>-1</sup> i 4811 mg kg<sup>-1</sup> (gorska i primorska regija) te u listu 8613 mg kg<sup>-1</sup> (primorska regija). Najniži maseni udio natrija prisutan je u tlu svih regija (670,1 mg kg<sup>-1</sup>; 559,7 mg kg<sup>-1</sup>; 649,0 mg kg<sup>-1</sup>). Iznimku čini područje kod Pule čije više prosječne vrijednosti masenog udjela natrija u primorskom tlu (716,4 mg kg<sup>-1</sup>) su objašnjene prisustvom magmatskih stijena.

Sadržaj magnezija u stabljici, listu i tlu raste od gorske (1898 mg kg<sup>-1</sup>; 2826 mg kg<sup>-1</sup>; 9975 mg kg<sup>-1</sup>) preko primorske (1912 mg kg<sup>-1</sup>; 3156 mg kg<sup>-1</sup>; 12131 mg kg<sup>-1</sup>) do kontinentalne regije (2666 mg kg<sup>-1</sup>; 3870 mg kg<sup>-1</sup>; 12138 mg kg<sup>-1</sup>). U cvijetu maslačka maseni udio magnezija opada od sjevera prema jugu države (2672 mg kg<sup>-1</sup>; 2078 mg kg<sup>-1</sup>; 1888 mg kg<sup>-1</sup>), dok kod korijena udio magnezija raste od gorskog prema kontinentalnom ka primorskom području (1642 mg kg<sup>-1</sup>; 2424 mg kg<sup>-1</sup>; 3401 mg kg<sup>-1</sup>). Najveći maseni udio magnezija je u tlu svih regija, što se pripisuje geološkim i pedološkim čimbenicima, dok su najmanji udjeli zabilježeni u korijenu gorske regije (1642 mg kg<sup>-1</sup>) i stabljici primorske regije (1912 mg kg<sup>-1</sup>).

Prosječni sadržaj kalija u cvijetu i stabljici rastu od primorske (20 995 mg kg<sup>-1</sup>; 22 6017 mg kg<sup>-1</sup>) preko gorske (24 295 mg kg<sup>-1</sup>; 35 139 mg kg<sup>-1</sup>) do kontinentalne regije (25 836 mg kg<sup>-1</sup>; 47 520 mg kg<sup>-1</sup>). U listu i korijenu maslačka prosječni sadržaj kalija raste od primorske (27 374 mg kg<sup>-1</sup>; 12 545 mg kg<sup>-1</sup>) do kontinentalne regije (33 369 mg kg<sup>-1</sup>; 15 561 mg kg<sup>-1</sup>) gdje

gorska regija zadržava najveće vrijednosti ( $42\,247\text{ mg kg}^{-1}$ ;  $16\,454\text{ mg kg}^{-1}$ ), dok su u tlu određene najmanji maseni udjeli kalija u gorskoj ( $4013\text{ mg kg}^{-1}$ ) zatim u primorskoj ( $6256\text{ mg kg}^{-1}$ ) i najveće u kontinentalnoj Hrvatskoj ( $6672\text{ mg kg}^{-1}$ ). Najveći udjeli kalija zabilježeni su u listu gorske regije s vrijednošću od  $42\,247\text{ mg kg}^{-1}$  i stabljici kontinentalne regije ( $47\,520\text{ mg kg}^{-1}$ ) dok su najmanji maseni udjeli kalija u tlu svih regija s povremenim anomalijama kao rezultat antropogenih utjecaja i mineralno bogatih stijena.

Udio kalcija u cvijetu, listu i korijenu maslačka opada s juga ( $5103,3\text{ mg kg}^{-1}$ ;  $17\,361\text{ mg kg}^{-1}$ ;  $23\,523\text{ mg kg}^{-1}$ ) prema sjeveru Hrvatske ( $4752\text{ mg kg}^{-1}$ ;  $12\,090\text{ mg kg}^{-1}$ ;  $6633\text{ mg kg}^{-1}$ ). U stabljici biljke uočene vrijednosti rastu od gorske ( $5441\text{ mg kg}^{-1}$ ) prema primorskoj ( $6233\text{ mg kg}^{-1}$ ) do kontinentalne regije ( $6967\text{ mg kg}^{-1}$ ), a kod uzorka tla maseni udjeli kalcija rastu obrnutim redoslijedom. Najveći udio kalcija je u tlu svih regija kao posljedica prisustva lapora i karbonata, a najniži maseni udjeli zabilježeni su u cvjetovima maslačka.

Prosječni sadržaj vanadija, mangana, željeza, kobalta, nikla i olova u cvijetu rastu od gorske prema primorskoj do kontinentalne Hrvatske. Nadalje, u uzorcima cvijeta maslačka udio molibdena najveći je u južnom klimatskom području, a najmanji u gorskom području. S druge strane, maseni udio kadmija, cinka i kroma u cvijetu pokazuje trend opadanja od gorskog ka kontinentalnom ka primorskom pojasu. Udio bakra u cvijetu maslačka opada od kontinentalne preko gorske do primorske Hrvatske. Maseni udio mikroelemenata, toksičnih elemenata i potencijalno esencijalnih elemenata izuzev cinka u stabljici maslačka pokazuju porast od gorskog klimatskog područja preko primorskog do kontinentalnog dijela, dok će udio cinka rasti od juga do sjevera Hrvatske. Kod lista maslačka, vanadij, krom, željezo, kobalt i nikal prate trend porasta masenog udjela kao kod prethodno navedene stabljike maslačka svih elemenata. Vrijednosti udjela kadmija, olova, molibdena i mangana u listu rastu od središnjeg gorskog dijela ka kontinentalnom do primorskog dijela Hrvatske. Također, bakar i cink pokazuju trend porasta udjela suprotno od prve navedene skupine elemenata navedenih za list maslačka. Prosječni sadržaj svih mikroelemenata, toksičnih elemenata i potencijalno esencijalnih elemenata u korijenu maslačka pokazuju najveće vrijednosti u primorskoj Hrvatskoj. Najniže vrijednosti masenog udjela u korijenu kontinentalne Hrvatske pokazuju cink, molibden i kadmij, a vanadij, krom, mangan, željezo, kobalt, nikal, bakar i olovo najniže vrijednosti u korijenu pokazuju u gorskom dijelu države. Očekivano, najveći udjeli vanadija, kroma, mangana, željeza, kobalta, nikla, bakra, cinka, molibdena (kontinentalni i gorski dio), kadmija i olova pronađene su u uzorcima tla. Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *WHO*)

definira dopuštene granice u ljekovitom bilju za krom ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cink ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ), kadmij ( $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i olovo ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja strogo utvrđuje vrijednosti koncentracija kroma ( $40 - 80 \text{ mg kg}^{-1}$ ), nikla ( $30 - 50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), bakra ( $60 - 90 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cinka ( $60 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$ ), kadmija ( $0,5 - 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i olova ( $50 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) za ilovasto – praškasto tlo. U kontinentalnom dijelu Hrvatske, udio kroma prelazi definirane granice za ljekovito bilje u uzorcima cvijeta, stabljike, lista i korijena maslačka, dok u gorskom pojasu premašuje granice u cvijetu i korijenu. Primorsko tlo i uzorci maslačka uzeti s tog područja prelaze vrijednosti masenog udjela kroma u stabljici i korijenu kao posljedica trošenja boksitnih ležišta. Udio cinka i olova premašen je u korijenu i u listu maslačka te tla u kontinentalnoj regiji. Naime, granične vrijednosti masenog udjela cinka prekoračene su u korijenu maslačka primorske i u tlu gorske Hrvatske posljedično zbog industrije i antropogenog utjecaja. Maseni udio olova premašuje vrijednosti u listu i korijenu maslačka primorske Hrvatske. Kao rezultat lokalnih zagađenja i industrije teških metala u tlu i uzorcima maslačka primorskog pojasa uočene su vrijednosti kadmija koje premašuje dozvoljene granice. Također, u kontinentalnom dijelu Hrvatske u stabljici, listu i korijenu maslačka kao i u korijenu maslačka gorske regije zabilježene su povišene vrijednosti kadmija. Trend nedopuštenih graničnih vrijednosti u listu i korijenu maslačka slijedi primorska Hrvatska. Budući da je većina uzoraka skupljena na udaljenosti od jednog do nekoliko metara od glavnih prometnica, dobiveni rezultati su posebno očekivani i mogu poslužiti kao direktan pokazatelj utjecaja čovjeka na okoliš.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. P. V. Ajmire, S. A. Chavhan, P. V. Thete, R. L. Bakal, *J. Pharm. Phyto.* **10(3)** (2021) str. 2
2. M. Martinez, P. Poirrier, R. Chamy, D. Prüfer, C. Schulze-Gronover, L. Jorquera, G. Ruiz, *J. Ethno. Pharm.* **169** (2015) str. 5-6
3. M. Sharifi-Rad, T. H. Roberts, K. R. Matthews, C. F. Bezerra, M.F.B. Morais-Braga, H.D.M. Coutinho, *Phyto. Res.* **32** (2018) str. 2
4. B. Mars, *Dandelion Medicine*, Schoolhouse Road Pownal, Vermont, 1999, str. 68
5. D. Saeki, T. Yamada, Y. In, T. Kajimoto, R. Tanaka, Y. Iizuka, T. Nakane, A. Takano, K. Masuda, *Tetrahedron*, **69** (2013) str. 1
6. K. Schütz, R. Carle, A. Schieber, *J. Ethno. Pharm.* **107** (2006) str. 314
7. G. Krotkov, *Bot. Rev.* **11** (1945) str. 434-435
8. S. Liu, Y. Chen, D. Han, X. Tian, D. Ma, X. Jie, J. Zhang, *Helyion*, **10** (2024) str. 2
9. L. Grauso, S. Emrick, B. de Falco, *Phytochem. Rev.* **18** (2019) str. 1115-1132
10. <https://www.plantea.com.hr/maslacak/> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
11. <https://anpc.ab.ca/wp-content/uploads/2015/01/dandelion.pdf> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
12. M. Fan, X. Zhang, H. Song, Y. Zhang, *Molecules* **28** 2023 str. 3
13. B. Lis, B. Olas, *J. fun. food.* **59** (2019) str. 40-48
14. M. Huber, D. Triebwasser-Freese, M. Reichelt, S. Heiling, C. Paetz, J. N. Chandran, S. Bartram, B. Schneider, J. Gershenzon, M. Erb, *Phytochemistry* **115** (2015) str. 89-98
15. S. Allegra, S. De Francia, F. Turco, I. Bertaggia, F. Chiara, T. Armando, S. Storto, M. Mussa, *J. Xenobiot.* **13** 2023 str. 75-89
16. <https://www.britannica.com/science/phytotherapy> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
17. <https://www.who.int/news-room/feature-stories/detail/traditional-medicine-has-a-long-history-of-contributing-to-conventional-medicine-and-continues-to-hold-promise> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
18. <https://enciklopedija.hr/clanak/ljekovito-bilje>. (datum pristupa 19. rujna 2024.)
19. M. Mir, S. S. Sawhney, M. M. S. Jassal, *J. Pharm. Pharmacol.* **2** (2013). str. 1-5
20. L.T. Lin, W. C. Hsu, C. C. Lin, *J. Tradit. Complement. Med.* **4** (2014) str. 24-35
21. H. Han, W. He, W. Wang, B. Gao, *BMC Complement. Altern. Med.* **11** (2011) str. 2

22. S. Rehman, B. Ijaz, N. Fatima, S. A. Muhammad, S. Riazuddin, *Biomed. Pharmacother.* **83** (2016) str. 881-891
23. M. L. De Pellegrin, A. Rohrhofer, P. Schuster, B. Schmidt, P. Peterburs, A. Gessner, *Clin Phytosci.* **7**(1) (2021) str. 1-2
24. I. G. Ivanov, *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res.* **6** (2014) str. 889-893
25. <http://nutritiondata.self.com/> ( datum pristupa 19. rujna 2024.)
26. B. A. Clare, R. S. Conroy, K. Spelman, J. *Altern. Complement. Med.* **15** (2009) str. 929-934
27. E. Pichersky, D. R. Gang, *Trend. Plant. Sci.* **5** (2000) str. 442- 443
28. N. Verma, S. Shukla, J. *App. Res. Med. Aromat. Plant.* **2** (2015) str. 3-4
29. S. E. Köksal, O. Kelleci, G. Tekingunduz, D. Aydemir, *Maderas-Cienc. Tecnol.* **26** (2024) str. 12
30. C. Molina-Santiago, M. A. Matilla, *Microb. Biotechnol.* **13** (2020) str. 1311-1313
31. B. Ncube, J. F. Finnie, J. Van Staden, *South. Afric. J. Bot.* **82** (2012) str. 12-15
32. [https://meteo.hr/klima.php?section=klima\\_hrvatska&param=k1](https://meteo.hr/klima.php?section=klima_hrvatska&param=k1) (datum pristupa 19. rujna 2024.)
33. [https://meteo.hr/klima.php?section=klima\\_hrvatska&param=k1\\_7](https://meteo.hr/klima.php?section=klima_hrvatska&param=k1_7)
34. C. C. Nievola, C. P. Carvalho, V. Carvalho, E. Rodrigues, *Temperature* **4** (2017) str. 371-385
35. J. Prakash, S. B. Agrawal, M. Agrawal, *J. Soil. Sci. Plant. Nutr.* **23** (2023) str. 405-408
36. <https://abcgeografija.com teme/insolacija/> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
37. <https://www.currentresults.com/Weather/Croatia/sunshine-annual-average.php> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
38. S. Jonasson, A. Michelsen, I. K. Schmidt, E.V. Nielsen, *Ecology*, **80** (1999) str. 1829–1839
39. S. Mathur, L. Jain, A. Jajo, *Photosynthetica* **56** (2018) str. 357-361
40. <https://edutorij-admin-api.carnet.hr/storage/extracted/af0509d5-844b-4eea-bf1f-aede697f1e0a/geografska-raspodjela-glavnih-vrsta-tala.html> (datum pristupa 19. rujna 2024.)
41. W. Maret, *Int. J. Mol. Sci.* **17** (2016) str. 2-3
42. L. Vannucci, C. Fossi, S. Quattrini, L. Guasti, B. Pampaloni, G. Gronchi, F. Giusti, C. Romagnoli, L. Cianferotti, G. Marcucci, M.L. Brandi, *Nutrients* **10**(12) (2018) str. 2-5
43. J. M. Berg, *Biokemija*, Školska knjiga, d.d., Zagreb, 2013, str. 391-392, 514-515, 548-550
44. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169226/nutrients> (datum pristupa 19. rujna 2024.)

45. P. K. Whelton, J. He, *Curr. Opin. Lipidol.* **25** (2014) str. 1-2
46. P. Mäser, M. Gierth, J. I. Schroeder, *I. N. Plant. Soil.* **247** (2002) str. 43-54
47. D. Fiorentini, C. Cappadone, G. Farruggia, C. Prata, *Nutrients* **13** (2021) str. 5-6
48. Y. H. Ko, S. Hong, P. L. Pedersen, *J. Biol. Chem.* **274** (1999) str. 28853-28854
49. R. R. Crichton, R.J. Ward, *Curr. Med. Chem.* **10** (2003) str. 997
50. J. M. Connorton, J. Balk, J. Rodríguez-Celma, *Metallomics* **9** (2017) str. 813
51. W. Maret, *Int. J. Mol Sci.* **18** (2017) str. 2-4
52. M. A. Zoroddu, J. Aaseth, G. Crisponi, S. Medici, M. Peana, V. M. Nurchi, *J.Inorg. Biochem.* **195** (2019) str. 120-129
53. H. Kaur, H. Kaur, H. Kaur, *Plant. Growth. Regul.* **100** (2023) str. 219–236
54. S. B. Goldhaber, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **38** (2003) str. 232-236
55. M. Hassan, H. Belal, A. S. Badawy, M. Rady, *J. Sci. and Interdisc. Stu.* **1** (2023) str. 76
56. [https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK545442/table/appJ\\_tab3/?report=objectonly](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK545442/table/appJ_tab3/?report=objectonly)  
(datum pristupa 19. rujna 2024.)
57. J. Benton Jones, Jr., *Plant Nutrition and Soil Fertility Manual Second Edition*, CRC Press, Boca Raton FL, 2012, str. 71-104, 33-36, 49-68
58. D. Witkowska, J. Słowik, K. Chilicka, *Molecules* **26** (2021) str. 3-6
59. J. E. Ssenku, B. Naziriwo, J. Kutesakwe, A.S. Mustafa, D. Kayeera, E. Tebandeke, *Pollutants* **3** (2023) str. 182
60. Y. Yi, H. Liu, G. Chen, X. Wu, F. Zeng, *Sustainability* **15** (2023) str. 2-4
61. C. R. B. Nascimento, W. E. Risso, C. B. R. Martinez, *Env.Tox. Pharm.* **48** (2016) str. 273
62. S. Mohammad, B. Ali, U. Ezenobi, *Discover Environment.* **2** (2024) str. 4-5
63. J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley, New Jersey, 2005, str.1
64. B. Meermann, V. Nischwitz, *J. Anal. At. Spectrom.* **33** (2018) str. 1
65. E. C. Mazarakioti, A. Zotos, A. A. Thomatou, A. Kontogeorgos, A. Patakas, A. Ladavos, *Foods* **11** (2022) str.1
66. T. Okumura, *Phys. Res. Int.* **2010** (2010) str. 1-9
67. S. Wilschefski, M. Baxter, *Clin. Biochem. Rev.* **40** (2019) str. 118-123
68. T. S. Luma, K. S. Y. Leung, *J. Anal. At. Spectrom.* **31** (2016) str. 1078-1082
69. M. Loula, A. Kaňa, O. Mestek, *Talanta* **202** (2019) str. 565-566

- 
70. C. A. Bizzia, M. F. Pedrottib, J. S. Silvaa, J. S. Barinc, J. A. Nóbregad, E. M. M. Floresastr, *J. Anal. At. Spectrom.* **32** (2017) str. 1450-1468
71. D. Potočnik, M. Jagodić Hudobivnik, D. Mazej, N. Ogrinc, *Sensors* **18** (2021) str. 1
72. D. A. Skoog, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, d.d., Zagreb, 1999, str. 8-11
73. Peh, Z. (2009): Opis karata prostorne raspodjele elemenata – U: Halamić, J. & Miko, S. (ur): Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, 30-82, Zagreb
74. M. B. Sulaiman, A. M. Adamu, S. B. Ali, *Discov. Environ.* **2** (2024) str. 4-5
75. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014\\_01\\_9\\_167.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html)



## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Lovra Vuković

Datum rođenja: 10. travnja 1999.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

2006–2014 Osnovna škola Druga osnovna škola, Varaždin

2014–2018 Srednja škola Prva gimnazija, Varaždin

2018–2022 Preddiplomski studij Sveučilišni prijediplomski studij kemije,  
Prirodoslovno - matematički fakultet u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. Dan i noć na PMF-u

2022. Simpozij studenata kemičara 7

2023. Dan i noć na PMF-u

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. L. Vuković, N. Ilić, I. Nemet, I. Juranović Cindrić, M. Zeiner, H. Fiedler, *Elemental composition of dandelion from Croatia*, 2. Simpozij analitičke atomske spektrometrije, Zagreb, 2024, postersko izlaganje