

# Elementna analiza đumbira i papra metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu

---

Toma, Doris

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:919496>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-21**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Doris Toma

**Elementna analiza đumbira i papra metodom  
atomske emisijske spektrometrije uz induktivno  
spregnutu plazmu**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2021.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom  
prof. dr. sc. Ive Juranović Cindrić neposrednim voditeljstvom dr. sc. Ivana Nemeta



## Zahvale

*Zahvaljujem se prvenstveno svojoj mentorici prof. dr. sc. Ivi Juranović Cindrić i neposrednom voditelju dr. sc. Ivanu Nemetu na stručnosti, strpljenju i ohrabrenju kada je to bilo potrebno.*

*Hvala mojoj obitelji koja me podržavala i vjerovala u mene od prvog dana.*

*Hvala Moniki i Marinu na neizmjernom prijateljstvu i što su sa mnom koračali sve ove godine i u lijepim i teškim trenucima.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Papar .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. <i>Opis biljke i stanište.....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Podjela papra.....</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Sastav .....</i>	<i>4</i>
<b>2.2. Kajenski papar .....</b>	<b>5</b>
2.2.1. <i>Opis biljke i stanište.....</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>Sastav .....</i>	<i>6</i>
<b>2.3. Đumbir .....</b>	<b>7</b>
2.3.1. <i>Opis biljke i stanište.....</i>	<i>7</i>
2.3.2. <i>Sastav .....</i>	<i>8</i>
<b>2.4. Esencijalni i toksični metali.....</b>	<b>9</b>
2.4.1. <i>Esencijalni metali.....</i>	<i>10</i>
2.4.2. <i>Toksični metali .....</i>	<i>13</i>
<b>2.5. Metoda atomske spektrometrije za elementnu analizu .....</b>	<b>14</b>
2.5.1. <i>Metoda atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu .....</i>	<i>14</i>
2.5.2. <i>Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....</i>	<i>16</i>
<b>2.6. Mikrovalno potpomognuto razaranje .....</b>	<b>17</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Kemikalije.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Opis instrumenata.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3. Uzorci .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4. Postupak za mikrovalno potpomognuto razaranje uzoraka papra i đumbira.....</b>	<b>20</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1. Razrada elementne analize.....</b>	<b>21</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>33</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XXXIV</b>
<b>§ 7. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXVII</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ELEMENTNA ANALIZA ĐUMBIRA I PAPRA METODOM ATOMSKE EMISIJSKE SPEKTROMETRIJE UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU

Doris Toma

Papar (*Piper nigrum* L.), kajenski papar (*Capsicum annum* L.) i đumbir (*Zingiber officinale* L.) su široko upotrebljavani začini koji osim nutricionističkih svojstava posjeduju i ljekovita svojstva. U uzorcima đumbira i papra određen je udio makro- i mikroelemenata metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) i metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Uzorci su razoreni u uređaju za mikrovalno potpomognuto razaranje korištenjem smjese dušične kiseline i vodikovog peroksida. Korištenim metodama određen je udio makroelemenata: Ca, K, Mg i Na te mikroelemenata: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Te, Tl, V i Zn. Sadržaj makro- i mikroelemenata se razlikuje u uzorcima iste biljne vrste i između uzoraka papra i đumbira.

(38 stranica, 9 slika, 5 tablica, 36 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: đumbir, ICP-AES, ICP-MS, makroelementi, mikroelementi, papar

Mentor: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

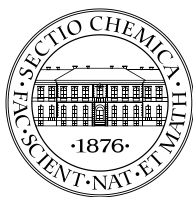
Neposredni voditelj: dr. sc. Ivan Nemet

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  2. prof. dr. sc. Ines Primožič
  3. izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović
- Zamjena: prof. dr. sc. Sanda Rončević

Datum diplomskog ispita: 11. veljače 2021.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ELEMENTAL ANALYSIS OF GINGER AND PEPPER BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

Doris Toma

Pepper (*Piper nigrum* L.), cayenne pepper (*Capsicum annum* L.) and ginger (*Zingiber officinale* L.) are widely used spices which beyond nutritional properties exhibit therapeutic properties. In order to characterize these foods more in detail, the content of macro- and microelements of ginger and pepper was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The samples were digested using nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave digestion system. The content of macroelements: Ca, K, Mg, Na and microelements: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Te, Tl, V i Zn was determined. The content of macro- and microelements differs not only between the samples of the same plant species but also inbetween one spice.

(38 pages, 9 figures, 5 tables, 36 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: ginger, ICP-AES, ICP-MS, major and minor elements, pepper

Mentor: Dr. sc. Iva Juranović Cindrić, Full Prof.

Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet

Reviewers:

1. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Prof.
  2. Dr. Ines Primožič, Full Prof.
  3. Dr. Ivica Đilović, Assoc. Prof.
- Substitute: Dr. Sanda Rončević, Full Prof.

Date of exam: February 11<sup>th</sup> 2021.



## § 1. UVOD

Papar (*Piper nigrum* L.) je višegodišnja biljka penjačica koja potječe iz Malabarske obale u jugozapadnoj Indiji. Ovisno o vremenu žetve i obrade, razlikuju se crni, bijeli i zeleni papar. Osim nutricionističkih svojstava, posjeduje i ljekovita svojstva zbog velikog sadržaja vitamina K i C, esencijalnih elemenata, vlakana, proteina i alkaloida.<sup>1,2</sup>

Kajenski papar (*Capsicum annuum* L.) ili ljuti čili papar je tropska biljka penjačica čiji plod se koristi za začinjavanje hrane. Sadrži visok udio vitamina A, B i E, kalija, mangana i kapsaicinoida. Osim kao začim, koristi se za smanjenje bolova i krvnog tlaka te ima povoljni učinak na cjelokupni organizam.<sup>1,3</sup>

Đumbir (*Zingiber officinale* L.) je trajna tropska biljka koja potječe iz Jugoistočne Azije čiji se podzemni izdanak koristi kao začim. Važan je izvor ugljikohidrata, lipida, minerala, vitamina i antioksidansa. Djeluje protuupalno i antibakterijski te se koristi kao prirodni lijek protiv mučnine i želučanih tegoba.<sup>1,4</sup>

Cilj ovog diplomskog rada je određivanje sadržaja 28 elemenata u uzorcima đumbira, crnog, bijelog, zelenog i kajenskog papra. Uzorci su usitnjeni prethodno optimiranom metodom mikrovalno potpomognutog razaranja sa smjesom dušične kiseline i vodikovog peroksida. Elementni sastav uzorka određen je metodama atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) i spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).

S obzirom da se esencijalni elementi ne sintetiziraju u tijelu, već unose putem hrane, potrebno je istražiti njihov udio u papru i đumbiru kako bi se moglo odrediti unose li se dnevno dovoljne količine esencijalnih elemenata za pravilno funkcioniranje organizma. Osim toga, potrebno je istražiti udio toksičnih elemenata kako ne bi došlo do nepovoljnog utjecaja na ljudsko zdravlje korištenjem navedenih začina.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Papar

#### 2.1.1. Opis biljke i stanište

Papar je jedan od najviše upotrebljivanih i najvažnijih začina u svijetu koji se smatra „kraljem začina”, a dobija se iz zrelih plodova *Piper nigrum* L., višegodišnje biljke penjačice koja raste do visine 5-6 metara prilikom čega se svojim zračnim korijenjem pričvršćava za stabla i čini guste grmove, što se može vidjeti na slici 1.<sup>5</sup>



Slika 1. Biljka crnog papra

Naziv papar potječe od sanskriptske riječi „pippali”, što znači bobica, jer oplodnjom cvijeta papra nastaje bobičasti okrugli plod koji sadrži košticu s jednom sjemenkom. Papru najviše pogoduje topla i vlažna klima s obilnim kišama pa raste u tropskim krajevima Indije, Malazije, Indonezije i Tajlanda. Cvjetovi su bijeli, odnosno svijetlo žuti i tvore cvat koji ima oblik rese, a oprašivanje se provodi u prisustvu kapljica vode, prenošenjem peludi s jednog cvijeta na drugi cvijet iste jedinke.<sup>1,3</sup>

### 2.1.2. Podjela papra

Sazrijevanjem plod mijenja boju iz zelene u crvenu, a ovisno o tome koji papar se želi dobiti, odnosno crni, bijeli ili zeleni, razlikuje se vrijeme žetve i obrade (slika 2).<sup>6</sup>



Slika 2. Bobice zelenog, bijelog i crnog papra

Ukoliko se proizvodi crni ili zeleni papar, beru se nezreli žutozeleni plodovi. U slučaju crnog papra, u svrhu dezinfekcije bobice se stavljaju u kipuću vodu na par minuta čime započinje fermentacija pri čemu bobice postaju crne, a zatim se suše na suncu otprilike 14 dana do smežuranog oblika sa sadržajem vlage do 12 %.<sup>7</sup>

Za dobivanje zelenog papra bobice se obrađuju na poseban način kako bi zadržale svoju boju, najčešće se obrađuju sa sumporovim dioksidom, konzerviraju ili suše smrzavanjem.<sup>6</sup>

Bijeli papar se dobiva iz potpuno zrelih plodova crnog papra kada je 75 % bobica crvenih, a natapaju se u vodi 8 dana kako bi omekšala vanjska opna koju je potrebno ukloniti prije sušenja. Uklanjanjem vanjske opne uklanjaju se i određeni sastojci bijelog papra zbog kojih se okusom razlikuje od crnog papra, koristi se u jelima kao što su razni umaci za salate, majoneza ili juha u kojima su nepoželjne tamne čestice.<sup>6</sup>

Papar se prije upotrebe podvrgava raznim procesima u svrhu uklanjanja prašine, zagađivala i sjemenja te se tako obrađeni, oprani i osušeni papar sterilizira i pakira. Najviše se upotrebljiva papar u zrnu, te mljeveni papar koji se čuva u hermetički zatvorenim spremnicima kako bi se osigurala njegova dugotrajnost te smanjila mogućnost kontaminacije. Osim zrna i praha, upotrebljava se i oleorezina, ekstrakt papra koji se dobiva ekstrakcijom praha polarnim organskim otapalom kao što je aceton, dikloreten, etanol ili etil-acetat.<sup>1</sup>



### 2.1.3. Sastav

Glavni razlozi uporabe papra kao začina su: okus, oporost i očuvanje hrane. Za okus je zaslužno esencijalno ulje koje se sastoji od mnogo spojeva, a za oporost alkaloid piperin te upravo o njihovom udjelu ovisi kvaliteta papra. Esencijalno se ulje papra dobiva ekstrakcijom mljevenog crnog papra, a piperin se odvaja ekstrakcijom pomoću otapala kao smjesa ekstrakta piperina i pet alkaloida u manjem udjelu.<sup>1,8</sup>

Piperin (1-[5-(1,3-benzodioksol-5-il)-1-okso-2,4-pentadienil]piperidin) je alkaloid kojeg je prvi izolirao Ørsted 1819. godine kao žutu kristalnu tvar, formule  $C_{17}H_{19}O_3N$ , čija relativna molekulska masa iznosi  $285,33 \text{ g mol}^{-1}$ . Netopljiv je u vodi i djeluje kao slaba baza koja hidrolizom s  $HNO_3$  ili nekom bazom daje piperidin molekulske formule  $C_5H_{11}N$  koji je hlapljiva baza. Suprotno tome, kao drugi produkt hidrolize dobije se piperinska kiselina formule  $C_{12}H_{10}O_4$ . Osnovna karakteristika piperina je da poboljšava probavu potičući izlučivanje probavnih enzima i sline. Osjetljiv je na svjetlost te se njegova količina u crnom papru određuje metodom UV spektrofotometrije, pri maksimumu apsorpcije od 342-345 nm u otopini dikloretena ili benzena. Osim alkaloida, crni papar sadrži ugljikohidrate, proteine, minerale, vlakna, masti te vitamine K i C. Esencijalno ulje papra sadrži terpene, seskviterpene i njihove derivate.<sup>1,2,8</sup>

Papar osim nutricionističkih svojstava posjeduje i ljekovita svojstva zbog čega je osnovni sastojak indijske medicine. Bioaktivni spojevi papra imaju antioksidativna, analgetička, antipiretička, antimikrobna, antikancerogena, protuupalna i neurozaštitna svojstva.

Abukawsar i suradnici su istražili antioksidativnu i antimikrobnu aktivnost u uzorcima crnog papra Brand-Williamsovom metodom te su utvrdili da su za navedena svojstva zaslužni monoterpeni, terpenoidi i fenolni spojevi. Osim toga, proveli su elementnu analizu metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP MS) i metodom plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (engl. *Flame atomic absorption spectroscopy*, FAAS) te utvrdili da je crni papar bogat elementima kao što je K ( $13960 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $20770 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Na ( $154,96 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $162,06 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ca ( $9230 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $6280 \text{ g kg}^{-1}$ ), Mg ( $2340 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $2330 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Fe ( $138,36 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $344,07 \text{ mg kg}^{-1}$ ).<sup>9</sup>

Savić i suradnici analizirali su crni papar koji se koristi na području Srbije i metodom ICP-AES su izmjerili udio elemenata od kojih najviše ima Ca ( $3968,79 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a nešto manje K ( $112,16 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Na ( $67,39 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mg ( $20,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Fe ( $2,69 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Navedeni

elementi su esencijalni elementi potrebni za normalno funkcioniranje organizma jer sudjeluju u raznim biokemijskim procesima, što čini papar dobrim izvorom nutrijenata. Iako papar sadrži važne nutrijente, prema literaturnim podacima većina se istraživanja bavi analizom toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata jer oni nepovoljno utječu na ljudsko zdravlje i dovode do razvoja mnogih bolesti.<sup>10</sup>

## 2.2. Kajenski papar

### 2.2.1. Opis biljke i stanište

Kajenski papar (*Capsicum annuum* L.) je umjereno ljuti čili papar koji se koristi za začinjavanje hrane zbog svojeg osebujnog okusa, arome i boje, a pripada obitelji Solanaceae i rodu *Capsicum* zajedno s *C. baccatum*, *C. chinense*, *C. frutescens* i *C. pubescens* koje predstavljaju domaće vrste tog roda. Dobio je ime po gradu Cayenne u Francuskoj Gvajani, to je tropska, grmolika biljka penjačica s tvrdom stabljikom i granjem. Cvjetovi su viseći i cvjetaju u paru ili nakupinama na drugim stabljikama te pritom tvore vijenac u obliku zvijezde s pet zelenih ili žutobijelih segmenata s crvenkastim mrljama. Lišće je pjegavo i eliptično te može biti dlakavo ili bez dlačica, a plod je crvene, narančaste ili žute nijanse (slika 3).<sup>11</sup>



Slika 3. Biljka i plod kajenskog papra

Plod je oporog mirisa i sadrži malo sjemenje u obliku bubrega. Osim što se može uzgajati i u kućanstvima, kajenski papar raste u tropskim dijelovima Azije, Afrike, Sjeverne Amerike i Europe, a najoporiji i najljekovitiji je onaj koji potječe iz Afrike, odnosno Sjevera Leone.<sup>1,3</sup>

### 2.2.2. Sastav

Zreli papar sadrži veliki udio nutrijentima, a osobito je visok udio vitamina A, B, E i C, riboflavina, kalija i mangana. Za izolaciju askorbinske kiseline iz papra, poznatije kao vitamin C, mađarski je znanstvenik Albert Szent-Györgyi dobio Nobelovu nagradu 1937. godine. Glavni aktivni sastojak u kajenskom papru je kapsaicin koji djeluje kao snažni stimulans, bilo da se radi o vanskoj ili unutarnjoj upotrebi pri čemu ima protuupalna i antikoagulantna svojstva. Na svjetskom su tržištu tri glavna produkta kajenskog papra, paprika, oleorezina i sušeni čili koji može biti cijeli ili u prahu.<sup>1,3,12</sup>

Oporost plodova kajenskog papra i njegovih proizvoda daju alkaloidni spojevi, kapsaicinoidi. Raznolikost čilija ovisi o sadržaju kapsaicinoida u određenoj vrsti koja ovisi o intenzitetu svjetla i temperaturi pri kojoj raste biljka, položaju ploda na biljci te starosti ploda. Karotenoidi su odgovorni za crvenu boju zrelih plodova.<sup>13</sup>

Važna svojstva kajenskog papra su: ubrzavanje metabolizma, smanjenje bolova i krvnog tlaka, detoksifikacija, utječe na gubitak tjelesne mase i zdravlje kože. Osim toga, koristi se kao analgetik za artritis i upale te ima veliki broj povoljnih fizioloških i farmakoloških učinaka na kardiovaskularni, respiratorni, probavni, osjetilni i termoregulacijski sustav, zaštitna svojstva od visokih udjela kolesterola i pretilosti. Svi oblici papra se koriste za povećanje protoka želučanih sokova, pročišćavanje pluća i sinusa te poticanje otpuštanja endorfina.<sup>1,3,13</sup>

Akutna toksičnost kapsaicina izmjerena je kod nekoliko životinjskih vrsta. Smrt je nastupila uslijed respiratorne paralize, no dosadašnja istraživanja nisu sa sigurnošću utvrdila da je upravo kapsaicin uzrokovao smrt i kod čovjeka. U jednom meksičkom istraživanju utvrđeno je kako postoji veći rizik od raka želuca za osobe koje konzumiraju prevelike količine čilija.<sup>1,13</sup>

Osim kapsaicinoida, karotenoida, proteina i vlakana, kajenski papar sadrži i elemente koji su potrebni za normalne metaboličke aktivnosti u ljudskom organizmu te su sastavni dio zubi, kostiju, kose, mišića, krvi i živčanih stanica. Zhang i suradnici su proveli elementnu analizu čili papra koristeći metode ICP-MS i ICP-AES kako bi odredili udio glavnih elemenata potrebnih u organizmu koji se nalaze u čili papru. Odredili su raspon udjela K (25850-26920 mg kg<sup>-1</sup>), Ca (962,5-1480 mg kg<sup>-1</sup>), Na (34-40 mg kg<sup>-1</sup>) i Mg (1720-1954 mg kg<sup>-1</sup>).<sup>14</sup>

Hwang i suradnici su proveli elementnu analizu metodom ICP-AES, gdje su uzorci pripremljeni mikrovalno potpomognutim razaranjem uz dodatak smjese 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i

70 % HNO<sub>3</sub>. Dobiveni rezultati ukazuju na visoki udio K (19310-21220 mg kg<sup>-1</sup>), Ca (701-1372 mg kg<sup>-1</sup>), Na (1100-3812 mg kg<sup>-1</sup>) i Mg (1554-1574 mg kg<sup>-1</sup>).<sup>15</sup>

## 2.3. Đumbir

### 2.3.1. Opis biljke i stanište

Đumbir (*Zingiber officinale* L.) je trajna tropska biljka koja pripada obitelji Zingiberaceae. To je aromatska biljka čiji se podzemni podanak, sirovi ili obrađen, koristi kao začín. Potječe iz Jugoistočne Azije te se od davnina u Indiji i Kini koristi u medicinske svrhe. Najviše se uzgaja u Indiji, Kini, Nigeriji, Sjevernoj Africi, Indoneziji, Bangladešu, Jamajci, Australiji i Nepal, a najkvalitetniji su jamajčanski i indijski đumbir. Iz kvrgavog podanka stvara se stabljika i listovi te može narasti 30-100 cm u visinu, što je prikazano na slici 4.<sup>16,17</sup>



Slika 4. Biljka đumbir s nadzemnom stabljikama i listovima (lijevo) i podzemnim podancima (desno).

Listovi su kopljasti i zeleni, a žuti cvjetovi su gusto smješteni u klasovima na vrhu stapke. Razmnožava se dijeljenjem podanaka i pogoduje mu vlažno tlo, a kada listovi odumru đumbir je zreo za berbu.<sup>1,4,18,19</sup>

Primarni produkti đumbirovih podanaka su svježi, sušeni i konzervirani đumbir, a sekundarni su: prah đumbira, ulje i oleorezina najčešće iz sušenog đumbira. Svježi podanci se ističu svojim specifičnim okusom i za razliku od drugih produkata imaju punu notu ljutine. Sadrže niski udio vlakana, a bogati su aromom, oporošću, proteinima i mastima. Za dobivanje

konzerviranog đumbira koriste se nezreli sočni podanci s manje vlakana koji su manje opori. To je zapravo oguljeni podanak impregniran sa sirupom, osušen i prekriven kristalnim šećerom. Sušeni đumbir može biti oguljen, neoguljen ili djelomično oguljen, koristi se za pripremu mljevenog đumbira te ekstrakciju oleorezina i ulja. Dobiva se iz zrelih podanaka, koji su razvili puni okus, aromu i oporost, na način da se ukloni korijen i temeljito opere, osuši, oguli i nareže te suši na suncu. Tako osušeni đumbir se usitnjava u svrhu dobivanja mljevenog đumbira. Ukoliko se želi dobiti ulje đumbira, provodi se destilacija pare sušenog mljevenog đumbira pri čemu se dobije ulje zelene ili žute boje koje s vremenom postaje sve viskoznije, a za dobivanje oleorezina se koristi ekstrakcija otapalima kao što su aceton i etilen diklorid.<sup>1</sup>

### 2.3.2. Sastav

Otkriveno je više od 400 spojeva u đumbiru, a najvažniji su ugljikohidrati (70 %), lipidi (8 %), hlapljiva ulja (3 %), sirova vlakna, minerali i vitamini kao što je niacin, vitamin C, tiamin i riboflavin. Sastav se razlikuje i ovisi u uvjetima uzgoja, sušenja i skladištenja. Glavne aktivne komponente u podanku svježeg đumbira su gingeroli od kojih najviše ima 6-gingerola čija je molekulska formula  $C_{17}H_{26}O_4$ . Za karakteristični miris i okus đumbira je zaslužna smjesa zingerona, shogaola i gingerola koji se očituju i antioksidativnim svojstvima. Aktivni sastojci su u hlapljivom ulju koje čini 1-3 % mase svježeg đumbira, a to su zapravo seskviterpeni kao što je zingiberen,  $\beta$ -bisabolen,  $\alpha$ -kurkumen i kamfen.<sup>4,16,20</sup>

Razna *in vitro* i *in vivo* istraživanja su pokazala da đumbir i njegovi bioaktivni spojevi posjeduju antioksidativnu aktivnost s obzirom da biljke koje sadrže fenolne komponente imaju mogućnost doniranja vodikovih atoma ili elektrona te vezanja slobodnih radikala. Uslijed prekomjernog stvaranja slobodnih radikala, kao što su reaktivne kisikove vrste, razvijaju se mnoge kronične bolesti jer su slobodni radikali glavni faktor biološkog oštećenja koje uzrokuje oksidativni stres. Jedno takvo istraživanje su proveli Adel i Prakash kojim je utvrđeno da je đumbir dobar izvor antioksidansa kao što su polifenoli, vitamin C, flavonoidi,  $\beta$ -karoten i tanini.<sup>4,21,22</sup>

Osim toga, đumbir je dobar izvor elemenata potrebnih za rast biljke, ali i održavanje ljudskog zdravlja. Iz tog razloga, Saod i suradnici su proveli elementnu analizu đumbira koristeći metodu ICP-MS i odredili udio K ( $67,722 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ca ( $8,283 \text{ mg kg}^{-1}$ ),

Mg ( $12,260 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Na ( $2,520 \text{ mg kg}^{-1}$ ) koji su važni kofaktori određenih enzima i dio brojnih biokemijskih procesa.<sup>23</sup>

U uzorcima đumbira, koje su analizirali Savić i suradnici koristeći metodu ICP-AES, određen je znatan udio Ca ( $2030,90 \text{ mg kg}^{-1}$ ), zatim K ( $277,52 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Na ( $111,36 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mg ( $34,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Fe ( $8,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ).<sup>10</sup>

Osim određivanja udjela esencijalnih elemenata u đumbiru, veliki broj istraživanja je usmjeren na određivanje toksičnih elemenata. U đumbiru su takva istraživanja proveli Ansari i suradnici koristeći metodu ICP-AES te Nguyen i suradnici koristeći metodu ICP-MS, gdje su uzorci prethodno razoreni mikrovalno potpomognutim razaranjem sa smjesom  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>21,24</sup>

## 2.4. Esencijalni i toksični metali

Metali su elementi koji se nalaze u svim živim bićima te mogu biti strukturni elementi, stabilizatori bioloških struktura, komponente kontrolnih mehanizama u mišićima i živcima i aktivatori ili komponente redoks sustava. Definiiraju se na temelju fizikalnih svojstava u čvrstom stanju gdje su okarakterizirani kristalnom strukturom, specifičnom kemijskom vezom u kojoj su elektroni delokalizirani te magnetskim svojstvima. Osnovna fizikalna svojstva koja su tehnološkog značaja su: visoka toplinska provodljivost, visoka reflektivnost odgovorna za metalni sjaj, visoka električna provodljivost koja opada s povećanjem temperature te mehanička svojstva.<sup>25</sup>

Neki od njih su esencijalni i njihov manjak u organizmu vodi do raznih oštećenja i gubitka određenih bioloških funkcija. Za razliku od esencijalnih, postoje i toksični metali čija se toksičnost objašnjava na razini interferencije sa staničnim biokemijskim sustavom. S obzirom da se esencijalni metali ne mogu sintetizirati u tijelu, a potrebni su za određene enzimske reakcije i fiziološke procese, potrebno ih je unositi hranom kako bi se održalo ljudsko zdravlje. Njihov udio u organizmu se regulira raznim homeostatskim transportnim mehanizmima te suvišak ili manjak esencijalnih metala dovodi do njihove toksičnosti i narušavanja zdravlja. Općenito govoreći, metali zajedno s polumetalima s obzirom na količine koje su potrebne u tijelu, razlikujemo makroelemente i mikroelemente pri čemu svi čine 4-6 % tjelesne mase.<sup>25</sup>

### 2.4.1. Esencijalni metali

Glavna uloga esencijalnih metala je sudjelovanje u enzimskim i ostalim biokemijskim reakcijama. Za dvadesetak, od ukupno 118 poznatih elemenata, je utvrđeno da su esencijalni. Pritom su makroelementi ili glavni elementi: kalcij, magnezij, kalij, fosfor (u obliku fosfata), natrij i klor (klorid) koji su potrebni u rasponu od 100 mg do nekoliko grama na dan. Za razliku od makroelemenata, mikroelementi se dijele na one u tragovima i one u ultratragovima.<sup>26,27</sup>

Elementi u tragovima su: bakar, cink, željezo, kobalt, mangan i fluor, a elementi u ultratragovima selenij, molibden, jod i krom. Fosfor, kalcij i magnezij imaju glavnu ulogu u izgradnji zuba i kostiju, stanica i genetskog materijala te u određenim tjelesnim funkcijama. Natrij, kalij i klor, u obliku klorida su elektroliti koji održavaju kiselo-bazno ravnotežu, fiziološku ravnotežu iona te normalni rad srca i tonusa mišića. Esencijalni elementi u tragovima su odgovorni za stvaranje hemoglobina i mioglobina, vezivnog tkiva, krvnih stanica, hormona inzulina i adrenalina, razvoju fetusa, zacjeljivanje rana te održavanje zdrave kože. Elementi u ultratragovima su važne antioksidacijske tvari odgovorne za stvaranje hormona štitnjače, aktivnost inzulina i enzima te mnoge druge stanične funkcije. S obzirom da svaki esencijalni element ima određenu ulogu u tijelu, od velike je važnosti da su uravnoteženi u organizmu jer ne djeluju pojedinačno, već međusobno i čak s toksičnim elementima. U regulaciju tjelesnih tekućina su uključeni natrij, kalcij, magnezij i fosfor te ukoliko dođe do neodgovarajućeg unosa navedenih minerala, dolazi do pojave anemije, dijareje, oslabljenog zarastanja rana te kroničnog zatajenja bubrega. U posljednje vrijeme se veliki značaj pridodaje utjecaju metala na imunološki sustav tako što pri malim količinama stimuliraju, a pri većim suprimiraju.<sup>26</sup>

Najvećim udjelom u tijelu nalazi se kalcij koji se može pronaći u hrani ili kao dodatak hrani, a osim toga prisutan je i u lijekovima, antacidima. Od ukupne količine kalcija u tijelu, 99 % se skladišti u kostima i zubima u svrhu podupiranja njihove strukture i funkcije, a ostalih 1 % je potrebno za funkciju mišića, unutarstaničnu signalizaciju, lučenje hormona, vaskularnu kontrakciju i vazodilataciju. Nedostatak kalcija dovodi do osteopenije i u najgorem slučaju osteoporoze te kod starijih osoba može doći do frakture kostiju. U suprotnom, izrazito visoke koncentracije kalcija u krvi su poznate kao hiperkalcemija koja dovodi do bubrežne insuficijencije, vaskularne kalcifikacije, hiperkalcijurije te dolazi do stvaranja bubrežnog kamenca.<sup>27</sup>

Željezo je esencijalna komponenta hemoglobina u eritrocitima koji je zaslužan za prijenos kisika iz pluća u tkiva te kao komponenta mioglobina podupire metabolizam mišića i zdravo vezivno tkivo. Osim toga, bitno je za sintezu određenih hormona, fizikalni rast, funkcioniranje stanica i neurološki razvoj. Kod odraslih se 3-4 g željeza nalazi u hemoglobinu, a ostatak se nalazi u mioglobinu u mišićnom tkivu ili u obliku feritina, odnosno hemosiderina u jetri, slezeni i koštanoj srži. Uobičajeno se urinom, stolicom, probavnim traktom i kožom gubi mala količina željeza, a tijekom menstruacije veća količina, s obzirom da se gube velike količine krvi. Nedostatak željeza se javlja usred anemije i trošenja uskladištenog željeza. Ukoliko dođe do prekomjernog unosa željeza u organizam, dolazi do konstipacije, vrtoglavice, boli u trbuhu, povraćanja, a u najgorem slučaju otkazivanja organa, kome i smrti.<sup>27</sup>

Esencijalni element prisutan u hrani, dodacima prehrani i lijekovima, kao što su antacidi i laksativi je magnezij koji je kofaktor u više od tristo enzimskih sustava koji reguliraju biokemijske reakcije u tijelu među kojima su: sinteza proteina, funkcija živaca i mišića, regulacija glukoze u krvi i krvnog tlaka. Osim toga, potreban je za oksidativnu fosforilaciju, stvaranje energije i glikolizu te doprinosi strukturnom razvoju kosti. Potreban je i za sintezu DNA, RNA i glutationa, a potreban je za aktivni transport kalija i kalcija preko staničnih membrana. Bubrezi su odgovorni za regulaciju magnezija u organizmu te se zbog toga nedostatak magnezija rijetko javlja kod zdravih ljudi, a neuravnoteženi unos je posljedica korištenja određenih lijekova, srčanih problema ili kroničnog alkoholizma. Pritom se javljaju simptomi kao što su vrtoglavica, gubitak apetita, mučnina i slabost, a može doći do kontrakcije mišića i grčeva.<sup>27</sup>

Bakar je kofaktor nekoliko enzima koji sudjeluju u metabolizmu željeza, aktivaciji neuropeptida, stvaranju energije te sintezi vezivnog tkiva i neurotransmitera. Ukupni sadržaj bakra u tijelu je 50-120 mg pri čemu se dvije trećine bakra nalaze u kostima i mišićima. Razina bakra u tijelu se održava homeostazom, odnosno apsorpcijom bakra u crijevima gdje se uz pomoć jetre izlučuje u žuč, a samo mala količina se izlučuje urinom. Istraživanja na životinjama i ljudima su pokazala da simptomi nedostatka bakra uključuju: anemiju, hiperkolesterolemiju, hipopigmentaciju, osteoporozu i povećani rizik od infekcije. U slučaju visokih koncentracija bakra dolazi do oštećenja jetre, boli u trbuhu, grčeva, dijareje i povraćanja, a do trovanja bakrom dolazi najčešće kod osoba koje konzumiraju vodu s visokom koncentracijom bakra.<sup>27</sup>

Jedan od esencijalnih nutrijenata je kalij koji je prisutan u ljudskom tkivu i potreban je za normalno funkcioniranje stanice. Njegova uloga je održavanje volumena unutarstanične



tekućine i transmembranskog elektrokemijskog gradijenta. S obzirom da je koncentracija kalija unutar stanice trideset puta veća nego izvan, stvara se elektrokemijski gradijent koji se održava natrij-kalijevom crpkom, zbog čega je u uskoj vezi s natrijem, glavnim regulatorom volumena izvanstanične tekućine. Kalij se apsorbira pasivnom difuzijom u tankom crijevu, a izlučuje prvenstveno urinom, zatim stolicom i znojem. Za regulaciju izlučivanja kalija su odgovorni bubrezi te nedovoljan unos kalija dovodi do povećanja krvnog tlaka i rizika od nastajanja bubrežnog kamenca. U suprotnom, pri visokim koncentracijama kalija, bubrezi urinom uklanjaju višak kalija te to ne predstavlja rizik za zdravlje.<sup>27</sup>

Cink je još jedan esencijalni mineral koji je dio staničnog metabolizma te je potreban za katalitičku aktivnost mnogih enzima, a ima i ulogu u funkciji imunološkog sustava, sintezi proteina, zacjeljivanju rana, sintezi DNA i dijeljenju stanice. Osim toga, potreban je za normalan rast i razvoj tijekom trudnoće, djetinjstva i adolescencije te je potreban adekvatan unos cinka tijekom dana s obzirom da ne postoji poseban način skladištenja cinka u organizmu. Nedostatak cinka u organizmu se očituje gubitkom apetita, oštećenim imunološkim sustavom i retardacijom, a može uzrokovati gubitak kose, dijareju ili impotenciju. Ukoliko dođe do trovanja cinkom javljaju se simptomi kao što su mučnina, povraćanje, grčevi, dijareja i glavobolja.<sup>27</sup>

Selenij je esencijalni element u tragovima koji je dio više od dvadeset selenoproteina koji imaju glavnu ulogu u reprodukciji, sintezi DNA, metabolizmu hormona tiroida te zaštiti od infekcije i oksidativnog oštećenja. Udio selenija u organizmu određuje se mjerenjem koncentracije u plazmi i serumu te ukoliko dođe do nedostatka selenija, stvaraju se biokemijske promjene koje dovode do razvoja bolesti, posebno kod ljudi sklonih stresu. Isti učinak ima i kroničan unos visokih koncentracija anorganskog i organskog oblika, a na selenozu ukazuje metalni okus u ustima te dahu koji ima miris po češnjaku.<sup>27</sup>

Mangan je kofaktor određenih enzima kao što su superoksid-dismutaza, piruvat-karboksilaza i arginaza preko kojih sudjeluje u metabolizmu aminokiselina, glukoze i ugljikohidrata, formiranju kostiju, reprodukciji i uklanjanju reaktivnih kisikovih vrsta. Apsorbira se aktivnim transportnim sustavom u tankom crijevu nakon čega se većina mangana veže za transferin, albumin i makroglobulin. Većina mangana se izlučuje stolicom, a manji dio se reapsorbira i izlučuje urinom. Nedostatak mangana u organizmu je rijetkost te ne postoje nikakvi simptomi za to, a trovanje putem hrane nije zabilježeno, jedino trovanje kroničnom inhalacijom što utječe na središnji živčani sustav, gubitak sluha i ravnoteže te grčenje mišića.<sup>27</sup>

Još jedan esencijalni element u tragovima je molibden, strukturni konstituent molibdopterina koji je kofaktor potreban za funkciju tri enzima: ksantin-oksidade, aldehid-oksidade i sulfid-oksidade. Ovi enzimi su odgovorni za metaboliziranje aminokiselina koje u sebi sadrže sumpor te heterocikličke spojeve uključujući purine i pirimidine. Molibden se apsorbira pasivnim putem, a glavni regulatori udjela molibdena su bubrezi. Skladišti se u obliku molibdopterina u jetri, kostima, bubrežima i nadbubrežnim žlijezdama. Do nedostatka molibdena rijetko dolazi i to kod osoba s genetičkom mutacijom koja onemogućuje sintezu molibdopterina i sulfid-oksidade.<sup>27</sup>

#### 2.4.2. Toksični metali

Toksični metali nisu potrebni za bitne uloge u tijelu, a mogu izazvati štetne učinke po zdravlje. Glavni toksični elementi su živa, kadmij, olovo i arsen te mogu imati nepovoljni utjecaj na živčani sustav, metabolizam željeza, na funkciju i strukturu bubrega, kancerogeni utjecaj te štetni utjecaj na reprodukciju i razvoj. Navedeni metali su toksični i u vrlo niskim koncentracijama te su nerazgradivi, termički stabilni i brzo se akumuliraju do toksičnih koncentracija, a prisutni su u vodi, zraku, vodi i tlu i njihova prisutnost se ne može spriječiti. Povišeni udio teških metala pronađen u prirodnim začinima među kojima su papar i senf. S obzirom da biljke apsorbiraju toksične elemente iz zagađenih tla i otpadnih voda, a mogu potjecati i od uvjeta proizvodnje, obrade i skladištenja, potrebno je nadgledati njihove toksične učinke i količinu u određenim biljkama. Simptomi koji se javljaju su: glavobolja, dijareja, povraćanje, hipertenzija, problemi sa srcem, plućima, bubrežima, jetrom i mozgom te rak.<sup>10,28,29</sup>

Sveprisutni zagađivač okoliša je kadmij, neesencijalni i toksični metal koji interagira s kalcijem, cinkom i željezom te se u organizam unosi putem hrane, udisanjem i duhanskim dimom. S obzirom da lišće duhana sadrži velike količine kadmija, pušači cigareta dvostruko više kadmija unose u organizam. Cirkulatorni sustav je glavni put raspodjele, zbog čega su krvne žile izuzetno podložne trovanju kadmijem. Kadmij utječe na bubrežni i skeletni sustav jer se nakuplja u bubrežima i jetri te u kostima narušava metabolizam kostiju interakcijom s kalcijem. S cinkom se veže na metalotionein, mali protein koji veže bakar i cink i pomaže u njihovom skladištenju i transportu. Upravo nedostatak kalcija, željeza i cinka povećava toksičnost kadmija povećanjem njegove apsorpcije. Udisanjem ili konzumiranjem hrane koja sadrži velike količine kadmija iritira pluća i probavni trakt te se javljaju simptomi kao što su osjećaj gorenja, grčenje mišića, povraćanje, gubitak svijesti i konvulzije nakon 15 do 30 minuta.

Mehanizam trovanja nije u potpunosti poznat, ali se pretpostavlja da stvara reaktivne kisikove vrste koje oštećuju jednoničanu DNA i pritom narušavaju sintezu nukleinskih kiselina i proteina te u konačnici stanicu. Najveća dopuštena koncentracija kadmija u ljekovitim biljkama, prema propisu Svjetske zdravstvene organizacije i Organizacije za hranu i poljoprivredu (WHO/FAO, 2007) je  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>25,30,31</sup>

Olovo se prirodno nalazi u okolišu i u zemljinoj kori u malim količinama, a u visokim koncentracijama se ispušta iz tvornica i tijekom izgaranja fosilnih goriva. Udisanjem ili konzumiranjem hrane zagađene olovom dolazi do nakupljanja olova u bubrezima, jetri, mozgu i srcu, a najosjetljiviji je živčani sustav. Ukoliko dođe do trovanja olovom, javljaju se simptomi kao što su glavobolja, gubitak pamćenja i iritacija, a mehanizam trovanja uključuje biokemijske procese u kojima imitira djelovanje kalcija te interagira s proteinima. Osim što se veže za biološke molekule i interferira u njihovom funkcioniranju, u kostima zamjenjuje kalcij s kojim je metabolički povezan. Prema propisu WHO/FAO (2007), najveća dopuštena koncentracija olova u ljekovitim biljkama je  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>30,32</sup>

Arsen je toksični metal koji utječe na sve organske sustave, a utjecaj na zdravlje ovisi o ionskom obliku arsena te vremenu i količini izlaganja. Dokazano je da je karcinogen, ali nije točno utvrđeno na koji način dolazi do nastanja tumora. Utječe na metilaciju DNA i/ili modifikaciju histona na globalnoj i genskoj razini te utječe na regulaciju cinka.<sup>30</sup>

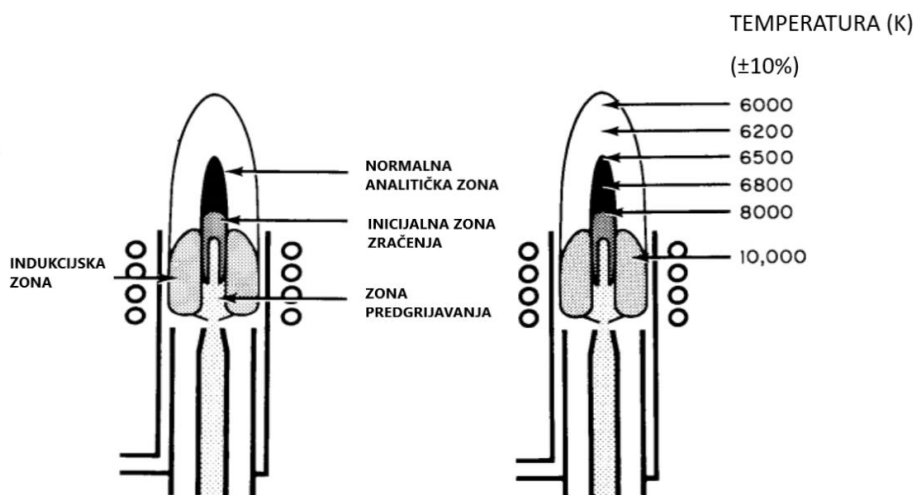
## 2.5. Metoda atomske spektrometrije za elementnu analizu

### 2.5.1. Metoda atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu

Metoda atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-AES) primjenjiva je za određivanje elemenata u tragovima te za razne vrste uzoraka na području farmacije, metalurgije, geologije, itd. Pritom se uzorak izlaže visokim temperaturama plazma izvora koje su dovoljne za disocijaciju na atome te pobudu i ionizaciju atoma iz uzoraka. Pobuđeni atomi ili ioni prelaze u niža stanja emisijskim prijelazima, a intenzitet emisije pri određenoj valnoj duljini se mjeri i koristi za određivanje koncentracije elementa od interesa. Velika prednost metoda atomske emisijske spektrometrije proizlazi od mogućnosti ekscitacije većine elemenata u isto vrijeme. Time se ostvaruje fleksibilnost u odabiranju nekoliko različitih emisijskih valnih duljina za

određeni element i mogućnost istovremenog mjerenja pri više emisijskih linija. Zbog prisutnosti većeg broja emisijskih valnih duljina u nastalom emisijskom spektru, povećava se mogućnost preklapanja emisijskih linija koje su bliske. Prednost metode je široki linearni raspon, visoka tolerancija matrice uzorka i povećana brzina analize. U ovoj metodi se otopina uzorka za analizu uvodi pomoću peristaltičke pumpe u raspršivač koji otopinu uzorka pretvara u aerosol koji prolazi kroz komoru koja eliminira veće čestice, dok one manje dolaze do plamenika. Pri visokim temperaturama plazme javljaju se desolvacija, vaporizacija, atomizacija i ionizacija uzorka, a sudari iona i elektrona u plazmi ioniziraju i pobuđuju atome uzorka. Atomizacija uzorka odvija se u kemijski inertnom okolišu, a najčešće se koristi plemeniti plin argon. Prolaskom argona kroz plamenik stvara se iskra koja uzrokuje stvaranje slobodnih elektrona iz argonovih atoma koji se potom uhvate u magnetskom polju i ubrzavaju te uzrokuju daljnju ionizaciju argona i oblikovanje plazme. Dodavanje energije elektronima korištenjem zavojnice se naziva induktivno sprežanje. Dobivena plazma se sastoji od argonovih atoma, elektrona i iona, a tipična temperatura plazme iznosi 6000-10000 K.<sup>33,34</sup>

Aerosol koji nosi uzorak se prenosi u sredinu plazme koja uklanja otapalo i ostavlja uzorak kao mikroskopske čestice soli koje se dekompoziraju u plin i u konačnici atomiziraju u zoni predgrijavanja. Plazma osim zone predgrijavanja sadrži zonu inicijalnog zračenja i normalnu analitičku zonu u kojima dolazi do ekscitacije, odnosno ionizacije i u tom području se mjeri emisija analita, koja se mora razdvojiti na individualne valne duljine, kako bi se mogla identificirati emisija pobuđene vrste i mogao mjeriti njihov intenzitet bez interferencija s drugim valnim duljinama. Struktura induktivno sprežnute plazme prema temperaturnim područjima i zonama se može vidjeti na slici 5.<sup>33,34</sup>

Slika 5. Zone i temperaturna područja induktivno spregnute plazme<sup>33</sup>

Emitirano zračenje iona u plazmi razlaže se pomoću spektrometra koji ga zatim usmjerava prema detektoru. Razlikujemo dva tipa spektrometra: polikromator i monokromator. Polikromator se koristi za istodobnu multielementnu analizu, a monokromator za sekvencijalnu elementnu analizu. Zračenje se detektira fotomultiplikatorom ili detektorom u čvrstom stanju, a intenzitet emitiranog zračenja pri određenoj valnoj duljini proporcionalan je koncentraciji elementa u analiziranom uzorku. Signal s detektora dolazi do procesora signala koji pojačava i filtrira signal od interferencija i šumova. Instrument je spojen s računalom pomoću kojeg se obrađuju analitički podaci i ugađaju radni parametri kao što su brzina protoka argona, volumen uzorka, položaj plamenika, snaga RF generatora, razmještaj leća i zrcala u spektrometru te uklanjanje interferencija i pozadinskog zračenja.<sup>33,34</sup>

Kako bi se mogla provesti elementna analiza, potrebno je uzorak prevesti u otopinu. U raspršivač se uzorak unosi pomoću peristaltičke pumpe kako bi se osigurao konstantan protok, a za prevođenje kapljica fluida u aerosol služi visoka brzina protoka plina. U komori za raspršivanje se uklanjaju veće kapljice aerosola koji se potom uvodi u plazmu. Ukoliko se radi o uzorcima u čvrstom stanju, u otopinu se najčešće prevode kiselinama mikrovalno potpomognutim razaranjem.<sup>33</sup>

### 2.5.2. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Tehnika za simultano određivanje preko 70 elemenata u samo nekoliko minuta je spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS). Razvijena je 1980-ih godina prvenstveno za analizu otopina, no s vremenom se

tehnika prilagodila za primjenu na čvrstim uzorcima. Koristi se za kvalitativne, kvantitativne i semikvantitativne analize. S obzirom da ima široki dinamički raspon, daje jednostavan spektar i ima niske detekcijske granice, ima veliku prednost pred metodom ICP-AES.<sup>35</sup>

Ioni nastali u plazmi uvode se kroz međusklop i skup ionskih leća koje fokusiraju i usmjeravaju snop iona u analizator masa, najčešće kvadrupolni, koji razdvaja ione na temelju omjera mase i naboja ( $m/z$ ). Razdvojeni ioni se potom mjere na detektoru. U konačnici se stvara spektar masa koji sadrži informacije o masi, molekulskoj formuli i strukturi ispitivanog spoja.<sup>35</sup>

## 2.6. Mikrovalno potpomognuto razaranje

Prvi korak u analitičkoj proceduri je priprava uzoraka, odnosno prevođenje čvrstih uzoraka u reprezentativne otopine što se može postići korištenjem koncentriranih kiselina ili smjesa kiselina koje razaraju matrice organskih i anorganskih uzoraka. Korištenjem mikrovalne pećnice moguće je otopinu uzorka zagrijati jako brzo i provesti razgradnju pri visokom tlaku i temperaturi koja može biti iznad točke vrenja korištenih kiselina. Upravo zbog korištenja visokih temperatura i tlaka u zatvorenim kivetama, vrijeme razgradnje se smanjuje na samo nekoliko minuta što se temelji na Arrheniusovom zakonu koji kaže da je brzina razgradnje udvostručena povećanjem temperature reakcije za 10 °C.<sup>36</sup>

Prednosti takvog zatvorenog sustava su: potpuna razgradnja s minimalnim interferencijama, reproducibilnost, mala količina reagensa, minimalni rizik od kontaminacije, nema gubitka analita te visoka temperatura koja ubrzava reakciju. Nedostatak je ograničena količina uzorka jer prilikom reakcije dolazi do nastajanja plinovitih produkata zbog čega raste tlak u kivetama pa je potrebno koristiti kivete otporne na visoke tlakove te se uobičajeno koriste kivete od politetrafluoroetilena (PTFE). Mikrovalno zračenje prolazi kroz transparentne kivete i zagrijava reakcijsku smjesu na molekularnoj razini direktnom interakcijom s molekulama i stvara inverzni temperaturni gradijent. Prevođenje elektromagnetske energije u toplinsku je izrazito učinkovito i rezultira visokim brzinama zagrijavanja, a uobičajeno se koristi mikrovalno zračenje s frekvencijom od 2,45 GHz.<sup>36</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

Dušična kiselina, HNO<sub>3</sub>, konc, p.a., Kemika ( $w = 69\%$ )

Vodikov peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, p.a., Kemika ( $w = 30\%$ )

Rodij, interni standard ( $1\ \mu\text{g L}^{-1}$ )

Standardna multielementna otopina spektralne čistoće za ICP izvore, 1000 mg L<sup>-1</sup>, Merck

Deionizirana voda visoke čistoće, specifičnog otpora  $\geq 18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}^{-1}$

Laboratorijsko posuđe je prethodno očišćeno dušičnom kiselinom (2%)

### 3.2. Opis instrumenata

Za mikrovalno potpomognuto razaranje uzoraka papra i đumbira je korišten uređaj MWS-2 *Microwave System Speedweve Berghof* prema programu koji je prikazan u tablici 1.

Tablica 1. Uvjeti mikrovalnog razaranja

	$t / \text{min}$	$P / \text{W}$	$T / ^\circ\text{C}$
<b>1</b>	30	500	120
<b>2</b>	30	700	170
<b>3</b>	30	400	130

#### 3.2.1. Metoda ICP – MS

Za elementnu analizu je korišten spektrometar masa uz induktivno spregnutu plazmu (*Agilent 7500cx ICP-MS*) čiji su radni uvjeti prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Optimalni radni uvjeti spektrometra ICP-MS

<b>RF snaga</b>	1500 W
<b>Protok plina nosioca (Ar)</b>	0,90 L/min
<b>Dodatan protok plinske faze (Ar) Raspršivač</b>	0,20 L/min <i>MicroMist</i>
<b>Pumpa raspršivača Komora za raspršenje</b>	0,10 rps <i>Scott double pass</i>
<b>Vrijeme integracije Ponovljeni uzorci</b>	0,10 s Dva
<b>Kalibracija Kalibracijska otopina Izotopi Unutarnji standard (10 µg/L) Kolizijska komora</b>	Vanjska Multielement VI (Merck) <sup>6</sup> Li, <sup>7</sup> Li, <sup>24</sup> Mg, <sup>88</sup> Sr <sup>103</sup> Rh -

## 3.2.2. Metoda ICP – AES

Za elementnu analizu je korišten induktivno spregnuta plazma spektrometar (*Prodigy High Dispersive ICP*) čiji su radni uvjeti prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Optimalni radni uvjeti spektrometra ICP – AES

<b>Instrument</b>	<b>Prodigy High Dispersive ICP</b>
<b>Spektrometar</b>	Ešelentnog tipa
<b>RF- Generator</b>	„free-running“ 40 MHz
<b>Protok plina (Argon)</b>	vanjski: 18 L min <sup>-1</sup>
<b>Plamenik</b>	Fasselov tip, <i>DUAL-VIEW</i>
<b>Raspršivač</b>	Pneumatski
<b>Komora za raspršivanje</b>	Ciklonska



### 3.3. Uzorci

Uzorci crnog, bijelog i zelenog papra su kupljeni u prodavaonici začina u obliku zrna koji su prije razaranja usitnjeni u tarioniku i spremljeni na suho i tamno mjesto.

Uzorci kajenskog papra i đumbira su kupljeni u lokalnim prodavaonicama u mljevenom obliku, pri čemu su uzorci đumbira kupljeni od različitih proizvođača (uzorak I i uzorak II).

### 3.4. Postupak za mikrovalno potpomognuto razaranje uzoraka papra i đumbira

U reakcijske posude od teflona (PTFE), koje su prethodno očišćene s  $\text{HNO}_3$  prije svakog mjerenja, stavljene su odvage uzoraka papra i đumbira u količini od oko 0,2 g te je dodano 6 mL  $\text{HNO}_3$  (50:50 v/v) i 6 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ). Istovremeno su pripravljene i slijepe probe za razaranje pod istim uvjetima.

Provedeno je mikrovalno potpomognuto razaranje prema zadanom programu (tablica 1.), a nakon toga profiltrirana bistra otopina iz reakcijske posude prebačena je u odmjernu tikvicu (25 mL) i nadopunjena ultračistom vodom do oznake.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

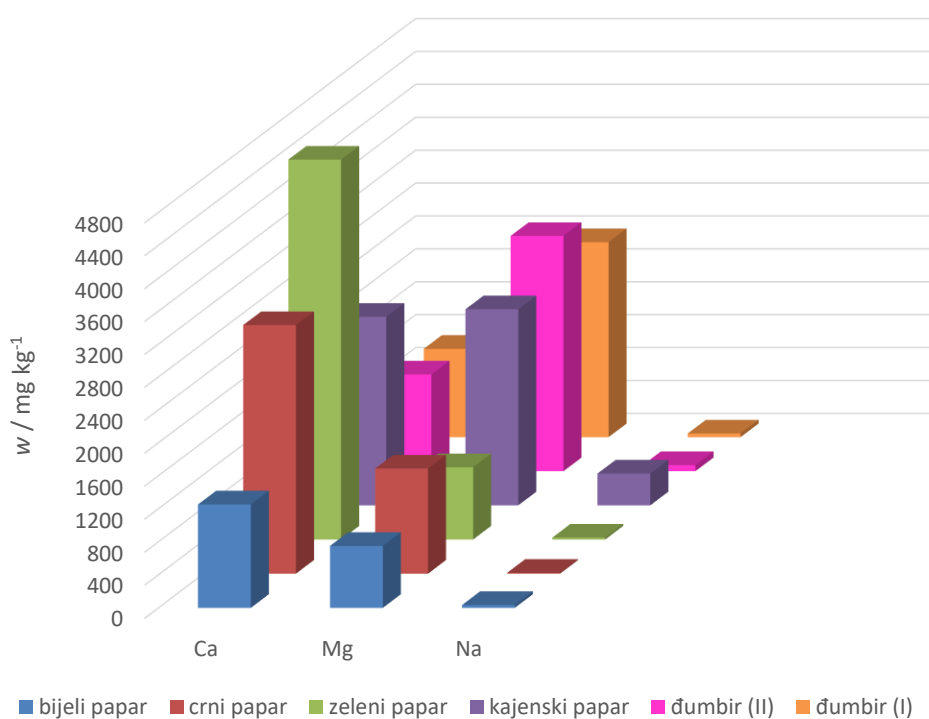
### 4.1. Razrada elementne analize

Maseni udjeli makro- i mikroelemenata u uzorcima papra i đumbira nakon mikrovalno potpomognutog razaranja sa smjesom  $\text{HNO}_3$  (50:50 v/v) +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , izmjerenih metodom ICP-MS prikazani su u tablicama 4 i 5.

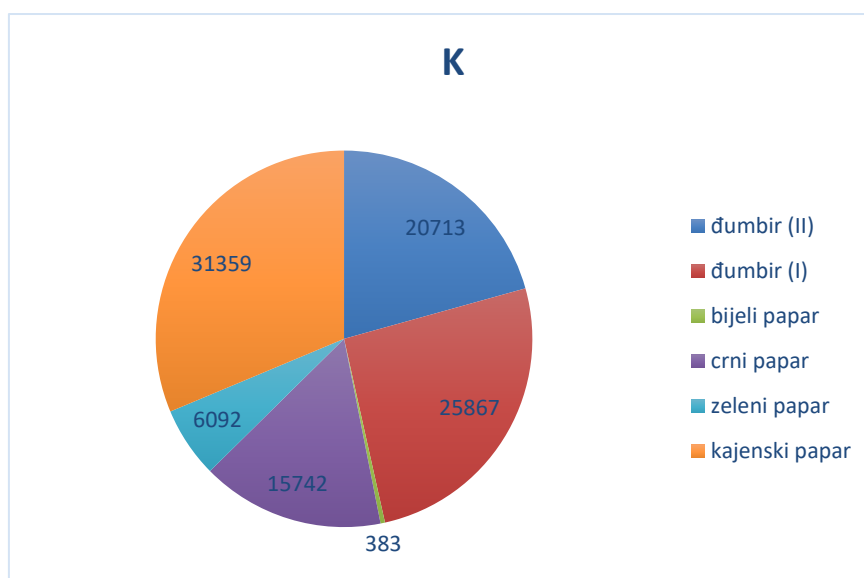
Tablica 4. Maseni udjeli makroelemenata u uzorcima papra i đumbira nakon mikrovalno potpomognutog razaranja s  $\text{HNO}_3$  (50:50 v/v) +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , izmjereni metodom ICP-MS

Element	w/ mg kg <sup>-1</sup>					
	Bijeli papar	Crni papar	Zeleni papar	Kajenski papar	Đumbir (I)	Đumbir (II)
Ca	1252	3017	4614	2290	1176	1075
Mg	750	1273	875	2382	2859	2371
Na	34,1	10,8	23,31	385,10	73,7	45,1
K	383	15742	6092	31359	25867	20713

Makroelementi određeni metodom ICP-MS su Ca, Mg, Na i K. Prema podacima u tablici 4. se vidi da se udio K najviše razlikuje među svim uzorcima u odnosu na ostale elemente, pri čemu se najviše K nalazi u kajenskom papru u iznosu od 31359 mg kg<sup>-1</sup>, dok ga najmanje ima u bijelom papru u udjelu od 383 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Na u uzorcima bijelog, crnog i zelenog papra te uzorcima đumbira (uzorci I i II) se kreće u rasponu od 10,8 do 73,7 mg kg<sup>-1</sup>, a u kajenskom papru je najveći udio i iznosi 385,10 mg kg<sup>-1</sup>. Ca je u svim uzorcima prisutan u malom rasponu koncentracija u iznosu od 1075 mg kg<sup>-1</sup> do 4614 mg kg<sup>-1</sup>. U uzorcima kajenskog papra i đumbira (uzorci I i II) je podjednaki udio Mg u rasponu od 2382 mg kg<sup>-1</sup> do 2859 mg kg<sup>-1</sup>, a u uzorcima crnog papra je nešto manji u iznosu od 1273 mg kg<sup>-1</sup>, dok je najmanji udio Mg u bijelom papru u iznosu od 750 mg kg<sup>-1</sup>. Navedeni podaci u tablici 4. su radi bolje preglednosti prikazani na slikama 6 i 7.



Slika 6. Raspodjela makroelemenata (Ca, Mg i Na) nakon mikrovalno potpomognutog razaranja s HNO<sub>3</sub> (50:50 v/v) + HNO<sub>3</sub> izmjerenih metodom ICP-MS



Slika 7. Raspodjela K (mg kg<sup>-1</sup>) u uzorcima nakon mikrovalno potpomognutog razaranja s HNO<sub>3</sub> (50:50 v/v) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> izmjerenih metodom ICP-MS

Maseni udio K u kajenskom papru, dobiven u okviru ovog rada, je veći u odnosu na udio K koji su dobili Hwang i suradnici koji se kreće u rasponu 19310-21220 mg kg<sup>-1</sup>. Približne vrijednosti za maseni udio K su odredili Zhang i suradnici u rasponu 25850-26920 mg kg<sup>-1</sup>. U crnom papru su Abukawsar i suradnici odredili udio K u iznosu od 13960 mg kg<sup>-1</sup> i 20770 mg kg<sup>-1</sup>, što je približno iznosu od 15742 mg kg<sup>-1</sup>, dok su Savić i suradnici odredili udio K u iznosu od samo 112,16 mg kg<sup>-1</sup>. Udjeli K u uzorcima đumbira iznose 25867 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 20713 mg kg<sup>-1</sup> (II) i znatno su veći od udjela koje su dobili Saod i suradnici u iznosu od 67,722 mg kg<sup>-1</sup> te Savić i suradnici u iznosu od 277,52 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>9,10,14,15,23</sup>

Hwang i suradnici su odredili udio Na u čili papru u rasponu od 1100 do 3812 mg kg<sup>-1</sup>, dok udio Na dobiven u kajenskom papru u ovom radu iznosi 385 mg kg<sup>-1</sup>. Velika je razlika u udjelu Na u crnom papru dobivenom u ovom radu, koji iznosi 10,8 mg kg<sup>-1</sup> i udjelu Na koji su odredili Abukawsar i suradnici u iznosu od 154,96 mg kg<sup>-1</sup> i 162,06 mg kg<sup>-1</sup>. Nešto manji udio Na u crnom papru su odredili Savić i suradnici u iznosu od 67,39 mg kg<sup>-1</sup>. Maseni udjeli Na u uzorcima đumbira iznose 73,7 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 45,1 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II), što je manje nego iznos od 111,36 mg kg<sup>-1</sup> koji su odredili Savić i suradnici. Suprotno tome, Saod i suradnici su odredili izrazito niski udio Na u đumbiru u iznosu od 2,520 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>9,10,15,23</sup>

Savić i suradnici su odredili udio Ca u crnom papru u iznosu od 3968,79 mg kg<sup>-1</sup>, što je nešto veće od iznosa od 3017 mg kg<sup>-1</sup> dobivenog u okviru ovog rada. Veće udjele Ca u crnom papru su odredili Abukawsar i suradnici, u iznosu od 6280 mg kg<sup>-1</sup> i 9230 mg kg<sup>-1</sup>. Hwang i suradnici su u čili papru odredili udio Ca u rasponu od 701 mg kg<sup>-1</sup> do 1372 mg kg<sup>-1</sup>, a Zhang i suradnici u rasponu 962,5-1480 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u ovom radu određen nešto veći udio Ca u iznosu od 2290 mg kg<sup>-1</sup>. Savić i suradnici su odredili udio Ca u đumbiru u iznosu od 2030,90 mg kg<sup>-1</sup>, što je veće od udjela dobivenih za đumbir u okviru ovog rada u iznosu od 1176 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 1075 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II). Puno manji udio Ca u đumbiru su odredili Saod i suradnici koji iznosi 8,283 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>9,10,14,15,23</sup>

U crnom papru su Savić i suradnici odredili 20,21 mg kg<sup>-1</sup> Mg, dok je u ovom radu određen znatno veći udio u iznosu od 1273 mg kg<sup>-1</sup>. Viši udio Mg su odredili Abukawsar i suradnici u iznosu od 2330 mg kg<sup>-1</sup> i 2340 mg kg<sup>-1</sup>. Hwang i suradnici su u čili papru odredili udio Mg u rasponu od 1554 mg kg<sup>-1</sup> do 1919 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u ovom radu određen nešto viši udio Mg u iznosu od 2382 mg kg<sup>-1</sup>. Dobiveni udjeli Mg u uzorcima đumbira, 2859 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 2371 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II), su puno veći u odnosu na one koje su odredili Savić i suradnici u iznosu od 34,12 mg kg<sup>-1</sup> te Saod i suradnici u iznosu od 12,26 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>9,10,15,23</sup>

S obzirom da su zeleni papar i bijeli papar oblik crnog papra, većina istraživanja se bavi elementnom analizom crnog papra, zbog čega nema literaturnih podataka o udjelu makroelemenata i mikroelemenata u zelenom i bijelom papru. U okviru ovog rada, dobiveni maseni udjeli makroelemenata u uzorcima crnog, bijelog i zelenog papra se neznatno razlikuju, osim za K čije vrijednosti značajno variraju između uzoraka.

Mikroelementi određeni metodom ICP-MS su Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Te, Tl, V i Zn.

Tablica 5. Maseni udjeli mikroelemenata u uzorcima papra i đumbira nakon mikrovalno potpomognutog razaranja s HNO<sub>3</sub> (50:50 v/v) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, izmjereni metodom ICP-MS

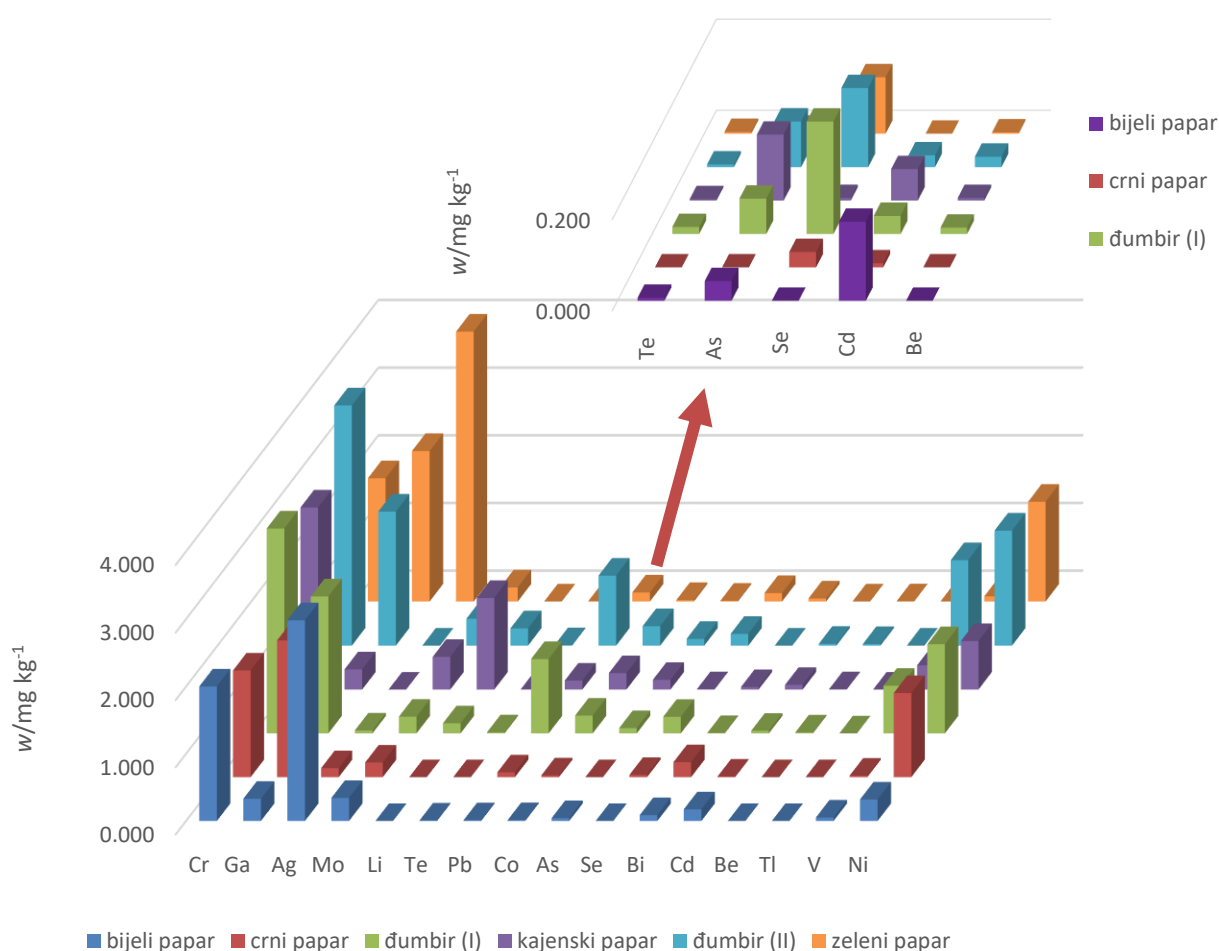
Element	w/mg kg <sup>-1</sup>					
	Bijeli papar	Crni Papar	Đumbir (I)	Kajenski papar	Đumbir (II)	Zeleni papar
Ag	2,982	0,133	0,043	<LOD	<LOD	3,988
Al	30	12	646	170	1074	30
As	0,043	<LOD	0,077	0,145	0,100	0,011
Ba	5,141	30,192	31,482	4,273	28,981	36,651
Be	<LOD	<LOD	0,014	0,006	0,023	0,003
Bi	0,09	0,22	0,00	0,04	0,00	0,05
Cd	0,173	0,009	0,040	0,069	0,026	0,000
Co	0,012	0,027	0,265	0,244	0,287	0,021
Cr	2,001	1,587	3,035	2,693	3,549	1,822
Cu	5,102	10,686	6,620	7,252	4,947	10,134
Fe	24,5	25,6	368,40	229,58	779,3	26,35
Ga	0,33	1,77	2,03	0,30	1,98	2,22
Li	<LOD	<LOD	0,149	1,356	0,255	<LOD
Mn	41,644	46,763	339,790	16,617	262,733	59,886
Mo	0,343	0,218	0,248	0,485	0,397	0,207
Ni	0,320	1,251	1,324	0,720	1,699	1,473
Pb	0,011	0,071	1,105	0,134	1,034	0,133
Rb	1,6	37,3	46,10	15,86	36,9	9,5
Se	<LOD	0,034	0,247	0,006	0,174	0,124
Sr	12,8	18,3	13,0	17,5	12,4	31,9
Te	0,007	<LOD	0,015	0,003	0,006	0,004
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
V	0,052	0,024	0,709	0,361	1,263	0,076
Zn	10,6	15,1	23,50	17,45	23,1	7,98

Udio Cr je podjednak u uzorcima papra i đumbira, pri čemu ga najmanje ima u crnom papru u iznosu od 1,587 mg kg<sup>-1</sup>, a najviše u đumbiru (uzorak II) u iznosu od 3,549 mg kg<sup>-1</sup>. Postoji velika razlika u udjelu Ag u uzorcima i kreće se u rasponu 0,043-3,988 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u kajenskom papru i đumbiru (uzorak II) ispod detekcijskih granica. Udio Ga je podjednak u uzorcima đumbira, dok se u uzorcima papra razlikuje i kreće u rasponu 0,30-2,22 mg kg<sup>-1</sup>. Približne su koncentracije Ni u svim uzorcima, a nešto manje ga ima u bijelom papru (0,320 mg kg<sup>-1</sup>) i kajenskom papru (0,720 mg kg<sup>-1</sup>). U manjoj koncentraciji je prisutan Mo u rasponu 0,207-0,485 mg kg<sup>-1</sup> te Li u rasponu 0,149-1,356 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u uzorcima bijelog, crnog i zelenog papra ispod detekcijskih granica. Udio Co je podjednak među uzorcima papra, osim u kajenskom papru gdje je prisutan u iznosu od 0,244 mg kg<sup>-1</sup>. Nešto veći udio Co je u uzorcima đumbira. Udio Se se dosta razlikuje među uzorcima i kreće se u rasponu 0,006-0,247 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u bijelom papru ispod detekcijskih granica. Bi i Be su prisutni u vrlo niskim koncentracijama pri čemu je najveći udio Bi u crnom papru u iznosu od 0,22 mg kg<sup>-1</sup>, dok u uzorcima đumbira nije prisutan. Be je u bijelom i crnom papru ispod detekcijskih granica, a najviše ga ima u đumbiru (uzorak II) u iznosu od 0,023 mg kg<sup>-1</sup>. Udio V je veći u uzorcima đumbira u odnosu na uzorke papra, a kreće se u rasponu 0,024-1,263 mg kg<sup>-1</sup>. Te je prisutan u izrazito niskim koncentracijama, pri čemu u crnom papru nema Te. Jedini element koji je ispod detekcijskih granica je Tl. Među glavnim toksičnim elementima su Pb, Cd i As od kojih najviše ima Pb u đumbiru (uzorak I) u iznosu od 1,034 mg kg<sup>-1</sup>. S obzirom da su dobivene velike vrijednosti standardne devijacije za Pb, može se zaključiti da se radi o izrazito nepreciznom mjerenju te da određene količine Pb nisu štetne za ljudsko zdravlje jer se dnevno koristi mala količina đumbira za začinjavanje hrane. Najveći udio As je u kajenskom papru, a Cd u bijelom papru, dok su u ostalim uzorcima vrlo niske koncentracije u kojima ne predstavljaju opasnost po ljudsko zdravlje.

Mikroelementi prisutni u većim koncentracijama su Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Mn, Fe i Al. Najveći udjeli elemenata Mn, Fe i Al su zabilježeni u uzorcima đumbira, pri čemu je najveći udio Al u đumbiru (uzorak II) u iznosu od 1074 mg kg<sup>-1</sup> te Fe u iznosu od 779,3 mg kg<sup>-1</sup>. Mn ima najviše u đumbiru (uzorak I) u iznosu od 339,790 mg kg<sup>-1</sup>. Udio mikroelemenata se izrazito razlikuje od uzorka do uzorka, osim za Cu, koji se kreće u rasponu od 4,497 mg kg<sup>-1</sup> do 10,686 mg kg<sup>-1</sup>, te Sr koji se kreće u rasponu od 12,4 mg kg<sup>-1</sup> do 18,3 mg kg<sup>-1</sup> s iznimkom u zelenom papru gdje iznosi 31,9 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Ba je podjednak u svim uzorcima, osim u bijelom i kajenskom papru gdje je puno manji u iznosu od 5,141 mg kg<sup>-1</sup> (bijeli papar) i 4,273 mg kg<sup>-1</sup>

(kajenski papar). Rb je prisutan u velikom rasponu koncentracije, točnije 1,6-46,10 mg kg<sup>-1</sup>, pri čemu je najveći udio u uzorcima đumbira i crnom papru. Udio Zn je podjednak u uzorcima đumbira, dok se kod uzoraka papra nešto više razlikuje i pritom ga najviše ima u kajenskom papru u iznosu od 17,45 mg kg<sup>-1</sup>.

Radi bolje preglednosti, mikroelementi navedeni u tablici 5. su podijeljeni na elemente čiji je udio veći u odnosu na druge, a to su Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Mn, Fe i Al, te na elemente kojih ima u vrlo niskim koncentracijama ili su one ispod detekcijskih granica (LOD), što se može vidjeti na slikama 8 i 9.



Slika 8. Raspodjela Cr, Ga, Ag, Mo, Li, Te, Pb, Co, As, Se, Bi, Cd, Be, Tl, V i Ni u uzorcima nakon mikrovalno potpomognutog razaranja s HNO<sub>3</sub> (50:50 v/v) + HNO<sub>3</sub>, izmjerenih metodom ICP-MS

Na slici 8. se može vidjeti da su najveći maseni udjeli mikroelemenata Cr, Ga, Ni i Ag, pri čemu je najveći udio Ag u zelenom papru u iznosu od 3,988 mg kg<sup>-1</sup> i bijelom papru u iznosu od 2,982 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u crnom papru puno manji udio od 0,133 mg kg<sup>-1</sup>. Abukawsar i suradnici su u crnom papru odredili udio Ag u iznosu od 0,00654 mg kg<sup>-1</sup> i 0,018 mg kg<sup>-1</sup>, što je manje od dobivenog iznosa u okviru ovog rada. U kajenskom papru i đumbiru (uzorak II) je udio Ag ispod detekcijskih granica, a u đumbiru (uzorak I) je prisutan u iznosu od 0,043 mg kg<sup>-1</sup>. Literaturni podaci za đumbir i kajenski papar pokazuju da u njima nema Ag.<sup>9</sup>

Udio Cr je najmanji u uzorcima crnog, bijelog i zelenog papra u iznosu od 1,587 mg kg<sup>-1</sup>, 2,001 mg kg<sup>-1</sup> i 1,822 mg kg<sup>-1</sup>. Abukawsar i suradnici su u crnom papru odredili manji udio Cr u iznosu od 0,266 mg kg<sup>-1</sup> i 0,401 mg kg<sup>-1</sup>. U kajenskom papru udio Cr je 2,693 mg kg<sup>-1</sup>, dok su Zhang i suradnici odredili Cr u rasponu 0,338-2,212 mg kg<sup>-1</sup>, gdje je maksimalna vrijednost približna iznosu dobivenom u okviru ovog rada. Znatno manje vrijednosti odredili su Hwang i suradnici u rasponu 0,856-0,993 mg kg<sup>-1</sup>. Najveći udio Cr određen je u uzorcima đumbira u iznosu od 3,035 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 3,549 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II), što se znatno razlikuje od iznosa koji su dobili Nguyen i suradnici (0,97 mg kg<sup>-1</sup>) te Ansari i suradnici (11,4 mg kg<sup>-1</sup>).<sup>9,14,15,21,24</sup>

Nešto manje ima Ga u rasponu od 0,30 mg kg<sup>-1</sup> do 2,22 mg kg<sup>-1</sup>. Abukawsar i suradnici su u crnom papru odredili 0,021 mg kg<sup>-1</sup> i 0,046 mg kg<sup>-1</sup> Ga, što je nešto manje od dobivenog rezultata u iznosu od 1,77 mg kg<sup>-1</sup>. U čili papru su Hwang i suradnici odredili Ga u rasponu 0,030-0,060 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u ovom radu određen veći udio u iznosu od 0,30 mg kg<sup>-1</sup>. Za udio Ga u đumbiru nisu pronađeni literaturni podaci, a udjeli dobiveni u ovom radu iznose 2,03 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 1,98 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II).<sup>9,15</sup>

Maseni udio Ni kreće se u rasponu 0,320-1,699 mg kg<sup>-1</sup>. U kajenskom papru je udio Ni 0,720 mg kg<sup>-1</sup>, što je približno vrijednostima koje su odredili Hwang i suradnici (0,637-1,032 mg kg<sup>-1</sup>) te Zhang i suradnici (0,729-2,73 mg kg<sup>-1</sup>). U đumbiru su Ansari i suradnici odredili 5,50 mg kg<sup>-1</sup> Ni, što je veće od dobivenih rezultata, a Savić i suradnici su utvrdili da nema Ni u đumbiru koji su analizirali.<sup>10,14,15,24</sup>

Maseni udio Mo u crnom papru iznosi 0,218 mg kg<sup>-1</sup>, a literaturni podaci nisu pronađeni. Zhang i suradnici su u čili papru odredili udio Mo u rasponu 0,130-1,326 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u okviru ovog rada dobivena otprilike srednja vrijednost u iznosu od 0,485 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Mo u uzorcima đumbira je 0,248 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i 0,397 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II), što je manje od 0,8 mg kg<sup>-1</sup> Mo u đumbiru kojeg su analizirali Ansari i suradnici.<sup>14,24</sup>



Udio Li u kajenskom papru je  $1,356 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je veće od vrijednosti koje su dobili Savić i suradnici ( $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ ) te Hwang i suradnici u rasponu  $0,072\text{-}0,629 \text{ mg kg}^{-1}$ . U đumbiru su Savić i suradnici odredili udio Li u iznosu od  $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je približno dobivenim rezultatima za đumbir koje iznose  $0,149 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $0,255 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II). Vrijednosti za crni, bijeli i zeleni papar su ispod detekcijskih granica, dok su Savić i suradnici odredili udio Li u crnom papru u iznosu od  $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ , a Abukawsar i suradnici  $0,179 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,221 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>9,10,14,15,24</sup>

Dobiveni udio Co u uzorcima se uglavnom podudara s literaturnim podacima. Udio Co u crnom papru iznosi  $0,027 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok su Abukawsar i suradnici odredili  $0,043 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,052 \text{ mg kg}^{-1}$ . U čili papru su Zhang i suradnici odredili udio Co u rasponu  $0,137\text{-}0,346 \text{ mg kg}^{-1}$ , a Hwang i suradnici u rasponu  $0,126\text{-}0,175 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je približno dobivenoj vrijednosti od  $0,244 \text{ mg kg}^{-1}$ . U đumbiru su Ansari i suradnici odredili  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je nešto manje od dobivenih vrijednosti za uzorke đumbira u iznosu od  $0,265 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $0,287 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II).<sup>9,14,15,24</sup>

Izrazito niski udio Se je u kajenskom papru ( $0,006 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok se udio, koji su odredili Hwang i suradnici, kreće u rasponu  $0,054\text{-}0,134 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nešto veći udio je u crnom papru u iznosu od  $0,034 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je znatno manje od iznosa koji su odredili Abukawsar i suradnici ( $0,684 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $1,175 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Saod i suradnici su odredili  $0,3457 \text{ mg kg}^{-1}$  Se u đumbiru, što je približno vrijednostima dobivenim u uzorcima đumbira u iznosu od  $0,247 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $0,174 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II). Nešto manje Se je određeno u zelenom papru u iznosu od  $0,124 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>9,15,23</sup>

Savić i suradnici su u crnom papru odredili  $0,59 \text{ mg kg}^{-1}$  Bi, što je nešto veće od  $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$  Bi dobivenog u okviru ovog rada, dok su puno manje vrijednosti odredili Abukawsar i suradnici u iznosu od  $0,00748 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,0101 \text{ mg kg}^{-1}$ . Izrazito niski udio Bi je u kajenskom papru u iznosu od  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok su Savić i suradnici odredili  $2,19 \text{ mg kg}^{-1}$ . U uzorcima đumbira nije detektiran Bi, a literaturni podaci nisu pronađeni. Neznatan udio Bi je u bijelom papru ( $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i zelenom papru ( $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ).<sup>9,10</sup>

Abukawsar i suradnici su odredili  $0,0063 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,00158 \text{ mg kg}^{-1}$  Be u crnom papru, dok je u okviru ovog rada ispod detekcijskih granica. Be je prisutan u zelenom papru u iznosu od  $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ , kajenskom papru u iznosu od  $0,006 \text{ mg kg}^{-1}$  te uzorcima đumbira u iznosu od  $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $0,023 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II). Hwang i suradnici nisu detektirali Be u čili papru, a za đumbir nisu pronađeni literaturni podaci.<sup>9,15</sup>

Udio V u crnom papru je  $0,024 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je manje od vrijednosti koje su odredili Abukawsar i suradnici u iznosu od  $0,078 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,299 \text{ mg kg}^{-1}$ . U kajenskom papru je  $0,361 \text{ mg kg}^{-1}$  V, dok su Hwang i suradnici odredili puno manje vrijednosti u rasponu  $0,012\text{-}0,094 \text{ mg kg}^{-1}$ . Za udio V u đumbiru nisu pronađeni literaturni podaci.<sup>9,15</sup>

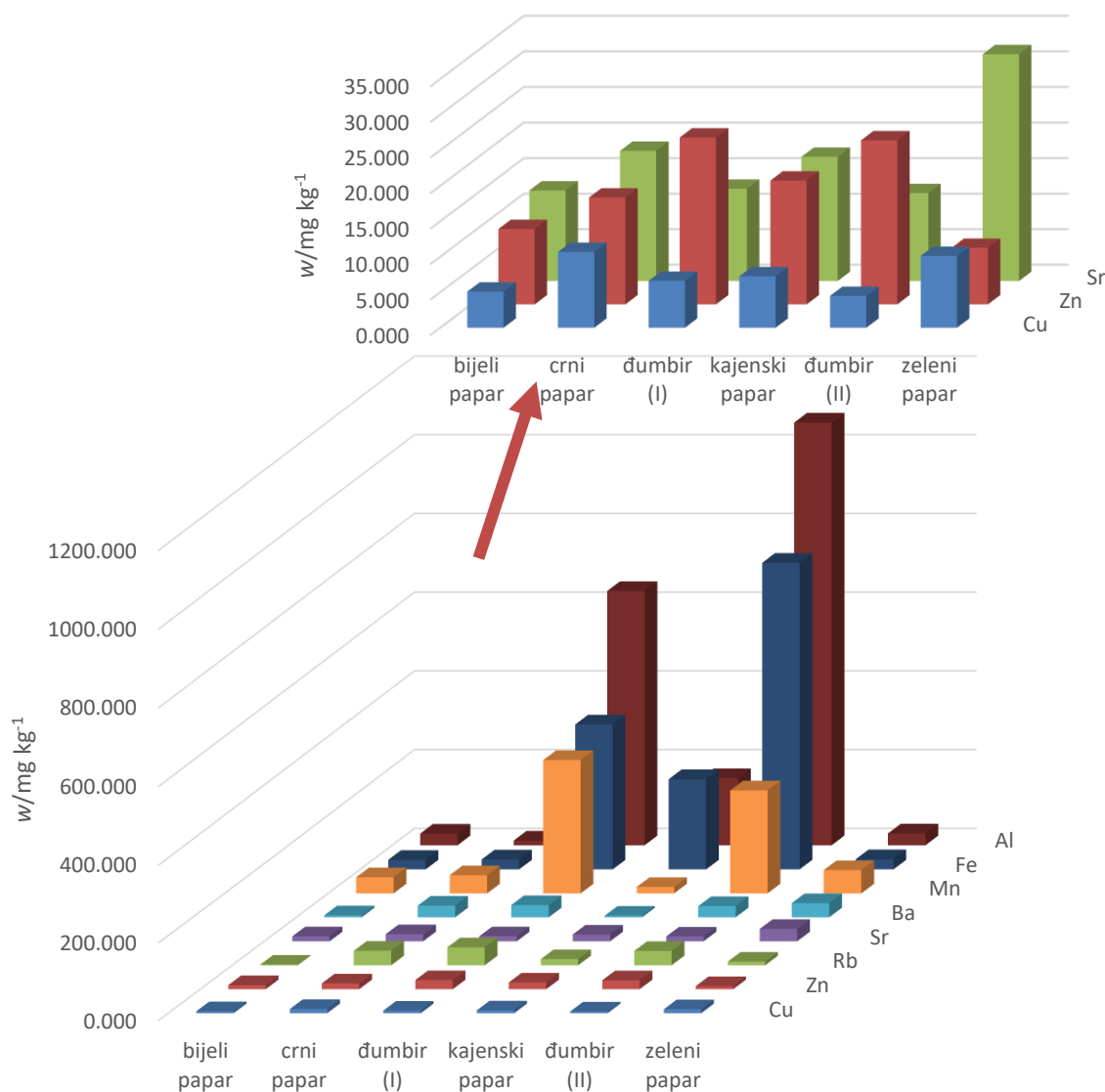
Savić i suradnici su elementnom analizom crnog papra i đumbira odredili da u navedenim uzorcima nema Tl, što se podudara s rezultatima dobivenim u okviru ovog rada gdje je udio Tl ispod detekcijskih granica. Zhang i suradnici su odredili udio Tl u čili papru u rasponu  $0,032\text{-}0,044 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok su dobiveni rezultati za kajenski papar ispod detekcijskih granica.<sup>10,14</sup>

Za udio Te u uzorcima papra i đumbira nisu pronađeni literaturni podaci za usporedbu.

Udio Pb u crnom papru je  $0,071 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je manje od vrijednosti koje su odredili Savić i suradnici ( $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ ) te Abukawsar i suradnici ( $0,159 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Hwang i suradnici su u čili papru odredili Pb u rasponu  $0,031\text{-}0,087 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je udio Pb u ovom radu nešto veći u iznosu od  $0,134 \text{ mg kg}^{-1}$ . Zhang i suradnici su odredili približan udio Pb u rasponu  $0,056\text{-}0,210 \text{ mg kg}^{-1}$ . Veći udio Pb određen je u uzorcima đumbira u iznosu od  $1,105 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $1,034 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II), što je približno udjelu koji su odredili Nguyen i suradnici ( $1,69 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Nešto veći udio Pb su odredili Ansari i suradnici u iznosu od  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ .<sup>9,11,14,15,21,24</sup>

U crnom papru je udio As ispod detekcijskih granica, dok su Abukawsar i suradnici odredili udio As u vrlo niskim koncentracijama u rasponu  $0,001328\text{-}0,004854 \text{ mg kg}^{-1}$ . Udio As u kajenskom papru je  $0,145 \text{ mg kg}^{-1}$ , a Hwang i suradnici su odredili nešto manje As u rasponu  $0,034\text{-}0,076 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok su Zhang i suradnici odredili  $0,039\text{-}0,085 \text{ mg kg}^{-1}$  As. Nguyen i suradnici su u đumbiru odredili  $1,34 \text{ mg kg}^{-1}$  As, dok je u okviru ovog rada određen manji udio u iznosu od  $0,077 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $0,100 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II).<sup>9,14,15,21</sup>

Udio Cd u crnom papru je  $0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ , što se otprilike podudara s udjelom koji su odredili Abukawsar i suradnici u iznosu od  $0,011 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,00477 \text{ mg kg}^{-1}$ . Savić i suradnici su odredili da u crnom papru nema Cd. Nešto više Cd ima u kajenskom papru u iznosu od  $0,069 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je približno udjelu koji su odredili Hwang i suradnici u rasponu  $0,072\text{-}0,093 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nešto više Cd su odredili Zhang i suradnici u rasponu  $0,175\text{-}0,382 \text{ mg kg}^{-1}$ . U đumbiru udio Cd iznosi  $0,040 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak I) i  $0,026 \text{ mg kg}^{-1}$  (uzorak II), što je manje od udjela koji su odredili Ansari i suradnici ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok su Savić i suradnici odredili da u đumbiru nema Cd.<sup>9,10,14,15,24</sup>



Slika 9. Raspodjela Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Mn, Fe i Al u uzorcima nakon mikrovalno potpomognutog razaranja s HNO<sub>3</sub> (50:50 v/v) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, izmjerenih metodom ICP-MS

Udio Cu u crnom papru iznosi 10,686 mg kg<sup>-1</sup>, dok su Savić i suradnici odredili puno manji udio u iznosu od 2,58 mg kg<sup>-1</sup>. Sličan udio je određen u zelenom papru, a dvostruko manji u bijelom papru, no za njih literaturni podaci nisu pronađeni. Hwang i suradnici su u čili papru odredili Cu u rasponu 5,692-6,983 mg kg<sup>-1</sup>, dok je dobivena vrijednost u okviru ovog rada neznatno veća, u iznosu od 7,252 mg kg<sup>-1</sup>. Veće vrijednosti odredili su Zhang i suradnici u rasponu 9,932-15,036 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Cu u uzorcima đumbira iznosi 6,620 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak I) i

4,947 mg kg<sup>-1</sup> (uzorak II), a Ansari i suradnici su odredili približan udio Cu u iznosu od 5,6 mg kg<sup>-1</sup>, dok su Savić i suradnici odredili manji udio u iznosu od 1,67 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>10, 14, 15, 24</sup>

Savić i suradnici su u crnom papru odredili 3,26 mg kg<sup>-1</sup> Zn, što je znatno manje od dobivenog rezultata. Nešto manji udio Zn je u bijelom papru (10,6 mg kg<sup>-1</sup>) i zelenom papru (7,98 mg kg<sup>-1</sup>). Hwang i suradnici su u čili papru odredili Zn u rasponu 16,40-19,82 mg kg<sup>-1</sup>, a Zhang i suradnici u nešto većem rasponu od 17,863 mg kg<sup>-1</sup> do 37,950 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Zn određen u okviru ovog rada se otprilike podudara s rezultatima i iznosi 17,45 mg kg<sup>-1</sup>. U uzorcima đumbira su određeni veći udjeli Zn, nego u literaturnim podacima. Pritom su Ansari i suradnici odredili 14,7 mg kg<sup>-1</sup> Zn, a Savić i suradnici znatno manje u iznosu od 1,95 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>10, 14, 15, 24</sup>

U kajenskom papru određen je udio Rb u iznosu od 15,86 mg kg<sup>-1</sup>, što je približno udjelu koji su odredili Zhang i suradnici u rasponu 17,319-22,290 mg kg<sup>-1</sup>, dok su Hwang i suradnici odredili udio Rb u većem rasponu od 6,61 mg kg<sup>-1</sup> do 17,47 mg kg<sup>-1</sup>. Za udio Rb u đumbiru i crnom, bijelom i zelenom papru nisu pronađeni literaturni podaci.<sup>14, 15</sup>

Savić i suradnici su u crnom papru odredili 0,61 mg kg<sup>-1</sup> Sr, dok je u okviru ovog rada određen udio u puno većem iznosu od 18,3 mg kg<sup>-1</sup>. Nešto manji udio Sr određen je u bijelom papru, dok je u zelenom papru određen veći udio u iznosu od 31,9 mg kg<sup>-1</sup>. U čili papru su Hwang i suradnici odredili udio Sr u rasponu 1,304-4,263 mg kg<sup>-1</sup>, a Zhang i suradnici nešto veći raspon od 3,108 do 11,368 mg kg<sup>-1</sup>, što je dosta manje od dobivenog rezultata za kajenski papar. U uzorcima đumbira su određeni nešto manji udjeli Sr, nego što su odredili Ansari i suradnici (21,1 mg kg<sup>-1</sup>), dok su Savić i suradnici odredili znatno manji udio u iznosu od 0,82 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>10, 14, 15, 24</sup>

Savić i suradnici su odredili 1,12 mg kg<sup>-1</sup> Ba u crnom papru, dok je određeni udio Ba u ovom radu znatno veći u iznosu od 30,192 mg kg<sup>-1</sup>. Približan udio Ba je određen u bijelom papru, dok je u bijelom papru određen znatno manji udio u iznosu od 5,141 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Ba u kajenskom papru iznosi 4,273 mg kg<sup>-1</sup>, a nešto manji udio su odredili Hwang i suradnici (0,613-2,020 mg kg<sup>-1</sup>) te Zhang i suradnici (0,569-1,175 mg kg<sup>-1</sup>). U uzorcima đumbira su određene puno veće vrijednosti, nego što su to odredili Savić i suradnici (2,43 mg kg<sup>-1</sup>) te Ansari i suradnici (4,7 mg kg<sup>-1</sup>).<sup>10, 14, 15, 24</sup>

Udio Mn u crnom papru iznosi 46,763 mg kg<sup>-1</sup>, što se znatno razlikuje od udjela koji su odredili Savić i suradnici (1,12 mg kg<sup>-1</sup>). Nešto veći udio Mn je određen u bijelom i zelenom papru. Približne vrijednosti za udio Mn u kajenskom papru su odredili Hwang i suradnici u

rasponu 10,74-14,67 mg kg<sup>-1</sup> te Zhang i suradnici u rasponu 14,925-21,800 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Mn u uzorcima đumbira se znatno razlikuje od udjela koji su odredili Ansari i suradnici (50,6 mg kg<sup>-1</sup>) te Savić i suradnici (0,61 mg kg<sup>-1</sup>) koji su odredili Mn u iznimno niskim koncentracijama.<sup>10,14,15,24</sup>

U crnom papru određeno je 25,6 mg kg<sup>-1</sup> Fe, dok su Savić i suradnici odredili puno manje Fe u iznosu od 2,69 mg kg<sup>-1</sup>. U bijelom i zelenom papru su određene približne vrijednosti Fe kao i u crnom papru. Abukawsar i suradnici su odredili znatno veći udio u iznosu od 138,36 mg kg<sup>-1</sup> i 344,07 mg kg<sup>-1</sup>. Udio Fe u kajenskom papru iznosi 229,58 mg kg<sup>-1</sup>, a puno manji udio su odredili Hwang i suradnici (1,165-1,209 mg kg<sup>-1</sup>) te Zhang i suradnici (57,375-166 mg kg<sup>-1</sup>). Puno manje vrijednosti za udio Fe u đumbiru, u odnosu na dobivene rezultate, su odredili Savić i suradnici u iznosu od 8,01 mg kg<sup>-1</sup> te Ansari i suradnici u iznosu od 186,3 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>9,10,14,15,24</sup>

Abukawsar i suradnici su odredili 90,4 mg kg<sup>-1</sup> i 252,4 mg kg<sup>-1</sup>, što je znatno veće od dobivenih rezultata. Savić i suradnici su odredili vrlo mali udio Al u iznosu od 0,04 mg kg<sup>-1</sup>. U bijelom i zelenom papru je određen nešto veći udio Al u iznosu od 30 mg kg<sup>-1</sup>. Puno manji udio Al u đumbiru i čili papru, u odnosu na dobivene rezultate za uzorke đumbira i kajenskog papra, su odredili Savić i suradnici u iznosu od 2,59 mg kg<sup>-1</sup> u čili papru te 6,50 mg kg<sup>-1</sup> u đumbiru.<sup>9,10</sup>

## § 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada provedena je elementna analiza uzoraka papra i đumbira metodama ICP-AES i ICP-MS nakon mikrovalnog potpomognutog razaranja smjesom dušične kiseline i vodikovog peroksida.

Udio makroelemenata Ca, K, Mg i Na kreće se u rasponu 10,18-31359 mg kg<sup>-1</sup>, pri čemu je u đumbiru najveći udio K koji je potreban za normalno funkcioniranje stanice. Mikroelementi koji su prisutni u većim koncentracijama su: Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr i Zn. Najveći udio Mn, Fe i Al nalazi se u đumbiru, a nešto manje ga ima u kajenskom i crnom papru. Od mikroelemenata prisutnih u manjim koncentracijama najviše ima Ag, Cr, Ga i Ni. Jedini element koji je u svim uzorcima ispod detekcijskih granica je Tl.

Toksični elementi As, Cd i Pb su prisutni u koncentracijama unutar dopuštenih vrijednosti i ne predstavljaju opasnost po zdravlje. Korištenjem kontaminiranih začina dolazi do nakupljanja ovih elemenata u ljudskim organima, što za posljedicu ima razvoj određenih zdravstvenih poteškoća. S obzirom da analizirani uzorci papra i đumbira sadrže niski udio toksičnih metala, mogu se koristiti kao začini u svakodnevnoj upotrebi jer neće imati nepovoljan utjecaj na zdravlje.

Papar (*Piper nigrum* L.), kajenski papar (*Capsicum annuum*) i đumbir (*Zingiber officinale* L.) osim nutricionističkih svojstava posjeduju i ljekovita svojstva zbog visokog udjela kalija, kalcija, magnezija i natrija koji su potrebni za normalno funkcioniranje organizma jer sudjeluju u određenim biokemijskim reakcijama, odgovorni su za aktivnost inzulina, enzima i regulaciju staničnih tekućina. Zbog navedenih svojstava, poželjno je svakodnevno konzumirati papar i đumbir. Osim kao začina, đumbir se može koristiti i za pripremu čaja gdje se uzima svježi podanak koji tako pripremljen predstavlja također dobar izvor nutrijenata.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. T. G. Berke, S. C. Shien, *Handbook of Herbs and Spices (Second Edition)*, urednik: K. V. Peter, *A volume 1 in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, Woodhead Publishing-Elsevier, Sawston, 2012
2. M. S. Butt, I. Pasha, M. T. Sultan, M. A. Randhawa, F. Saeed, W. Ahmed, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **53** (2013) 875-886.
3. T. G. Berke, S. C. Shien, *Handbook of Herbs and Spices (Second Edition)*, urednik: K. V. Peter, *A volume 1 in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, Woodhead Publishing-Elsevier, Sawston, 2012
4. J. B. Zadeh, N. Moradi-Kor, *Eur. J. Exp. Biol.*, **4** (2014) 87-90.
5. <https://www.agrifarming.in/black-pepper-farming> (datum pristupa 20. studenoga 2020.)
6. [https://plantvillage.psu.edu/topics/black-pepper/infos/diseases\\_and\\_pests\\_description\\_uses\\_propagation](https://plantvillage.psu.edu/topics/black-pepper/infos/diseases_and_pests_description_uses_propagation) (datum pristupa 20. siječnja 2021.)
7. S. C. Nelson, K. T. Cannon-Eger, *Farm and Forestry Production and Marketing Profile for Black Pepper (Piper nigrum)*, urednik: C. R. Elevitch, *Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry*, Permanent Agriculture Resources, Houlalooa, 2011
8. B. Hammouti, M. Dahmani, A. Yahyi, A. Ettouhami, M. Messali, A. Asehrou, A. Bouyanzer, I. Warad, R. Touzani, *Arab. J. Chem. Environ. Res.*, **6** (2019) 12-56.
9. M. Md. Abukawsar, Md. M. Saleh-e-In, Md. A. Ahsan, Md. M. Rahim, Md. N. H. Bhuiyan, S. K. Roy, A. Ghosh, S. Naher, *J. Food Biochem.*, **42** (2018) 1-21.
10. S. Savić, S. Petrović, M. Petronijević, A. Cvetanović, Ž. Petronijević, *Adv. Technol.*, **8** (2019) 27-32.
11. <https://www.gardeningknowhow.com/edible/vegetables/pepper/growing-cayenne-peppers.htm> (datum pristupa 20. siječnja 2021.)
12. C. Kowalchik, W. H. Hylton, *Rodales's Illustrated Encyclopedia of Herbs*, Rodale Press, Emmaus, 1998, str. 75-78
13. Z. A. Al Othman, Y. B. H. Ahmed, M. A. Habila, A. A. Ghafar, *Molecules*, **16** (2011) 8919-8929.

14. J. Zhang, R. Yang, R. Chen, Y. C. Li, Y. Peng, X. Wen, *Food Sci. Biotechnol.*, **28** (2019) 1627-1635.
15. I. M. Hwang, E. W. Moon, H.-W. Lee, N. Jamila, K. S. Kim, J.-H. Ha, S. H. Kim, *Anal. Lett.*, **52** (2019) 932-947.
16. <http://theherbexchange.com/the-benefits-of-growing-your-own-ginger-plants/> (datum pristupa 20. siječnja 2021.)
17. <https://www.britannica.com/science/rhizome> (datum pristupa 20. siječnja 2021.)
18. W. E. Abdalla, E. M. Abdallah, *Int. J. Pharmacogn. Chinese Med.*, **2** (2018)
19. Q.-Q. Mao, X.-X. Xu, S.-Y. Cao, R.-Y. Gan, H. Corke, T. Beta, H.-B. Li, *Foods*, **8** (2019)
20. N. A. J. Al-Awwadi, *J. Pharmacogn. Phytoter.*, **9** (2017) 111-116.
21. Q. T. Nguyen, V. N. Le, T. T. Pham, T. H. Le, N. T. Nguyen, D. N. Vu, M. T. Hoang, T. P. T. Pham, T. P. Nguyen, *Nutr. Food Toxicol.*, **3** (2018) 645-651.
22. P. R. S. Adel, J. Prakash, *J. Med. Plants Res.*, **4** (2010) 2674-2679.
23. W. M. Saod, T. A. Zaidan, A. S. Al-Rawi, *J. Univ. Anbar Pure Sci.*, **13** (2019) 24-27.
24. J. A. Ansari, M. K. Ahmad, A. K. Verma, N. Fatima, H. J. Khan, M. Waseem, A. R. Khan, A. A. Mahdi, *Int. J. Adv. Res.*, **3** (2015) 879-887.
25. T. Davidson, Q. Ke, M. Costa, *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition), Chapter 9: Selected Molecular Mechanisms of Metal Toxicity and Carcinogenicity*, Vol. 1 (2015) 173-196.
26. M. Piasek, u D. Hrupec, N. Judaš (ur.), *Priroda*, 2017, str. 42-47.
27. <https://ods.od.nih.gov/> (datum pristupa 15. prosinca 2020.)
28. U. I. Gaya, S. A. Ikechukwu, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, **20** (2016) 681-688.
29. M. Tefera, B. S. Chandravanshi, *Int. Food Res. J.*, **25** (2018) 989-1000.
30. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/> (datum pristupa 15. prosinca 2020.)
31. R. A. Goyer, *Am. J. Clin. Nutr.*, **61** (1995) 646S-650S
32. K. G. Goroya, Z. Mitiku, Y. A. Asresahegn, *Afr. J. Plant, Sci.*, **13** (2019) 163-167.
33. C. B. Boss, K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Third Edition)*, PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Shelton, 2014
34. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition*, Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, 2014



35. R. Thomas, *Spectrosc.*, **16** (2001) 38-52.

36. J. A. Nobrega, G. L. Donati, u R. A. Meyers (urednik), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., 2011

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Doris Toma

Datum rođenja: 23. rujna 1996.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2003–2011. Osnovna škola Lovas, Lovas

2011–2015. Medicinska škola Osijek, Osijek

2015–2018. Preddiplomski studij kemije, *Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera* u Osijeku

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

2018. Festival znanosti Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku