

# Elementna analiza sušenog manga spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu

---

Mihalić, Ema

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:155498>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-11**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Ema Mihalić

**Elementna analiza sušenog manga  
spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu  
plazmu**

**Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2023.



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 i neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Ivana Nemeta



## Zahvale

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Ivi Juranović Cindrić za vođenje i podršku tijekom puta do završetka mog diplomskog rada. Hvala doc. dr. sc. Ivanu Nemetu na ohrabrenju, te pomoći i doprinosu koji su bili ključni za poboljšanje kvalitete mog rada. Zahvalna sam za znanje i vještine koje sam stekla tijekom ovog procesa.*

*Hvala mama i tata na vašoj neumornoj podršci, ohrabrivanju i ljubavi kroz moje akademsko putovanje. Zahvalna sam na vrijednostima koje ste mi usadili i nastojat ću ih primjenjivati u svemu što radim. Vaša vjera u moje sposobnosti bila je izvor inspiracije.*

*Mojoj seki Petri koja je uvijek tu, uz mene.*

*I za kraj, veliko hvala svim mojim prijateljima. Vaše ohrabrenje, razumijevanje i druženje bili su izvor moje radosti i motivacije. Bilo da je riječ o kasnim noćnim učenjima, razgovoru, razmjeni ideja ili jednostavno podršci koja mi je bila potrebna. Hvala vam što ste bili neizostavan dio mog akademskog putovanja.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1. Uvod i svrha rada.....	1
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
2.1. Sušeno voće .....	3
2.1.1. Sastav i nutritivna vrijednost suhog voća.....	4
2.2. Svježi mango .....	5
2.2.1. Podrijetlo i uzgoj manga.....	6
2.3. Sušeni mango.....	7
2.3.1. Proces sušenja voća.....	7
2.3.2. Nutritivna vrijednost .....	10
2.4. Kemijski elementi u hrani.....	12
2.4.1. Makroelementi.....	12
2.4.2. Mikroelementi i elementi u tragovima .....	14
2.4.3 Toksični elementi.....	16
2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....	17
2.6. Mikrovalno potpomognuto razaranje .....	19
2.7. Kemometrijska analiza .....	21
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>23</b>
3.1. Kemikalije .....	23
3.2. Instrumenti.....	23
3.2.1. Mikrovalno potpomognuto razaranje .....	23
3.2.1. ICP-MS.....	23
3.3. Popis i priprema uzoraka .....	24
3.4. Postupak mikrovalno potpomognutog razaranja uzoraka sušenog manga .....	25
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>27</b>
4.1. Elementna analiza sušenog manga metodom ICP-MS .....	27
4.1.1. Točnost metode.....	27
4.1.2. Optimizacija postupka mikrovalno potpomognute razgradnje uzoraka sušenog manga.....	29
4.1. Elementna analiza uzoraka sušenog manga .....	33
4.1.1. Sadržaj makroelemenata u uzorcima sušenog manga .....	34



---

4.1.2. Sadržaj mikroelemenata i elemenata u tragovima u uzorcima sušenog manga .....	38
<b>§ 5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>50</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>52</b>
<b>§ 7. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>LVII</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ELEMENTNA ANALIZA SUŠENOG MANGA SPEKTROMETRIJOM MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU

EMA MIHALIĆ

Mango (*Mangifera indica*, L.) je vrlo popularno tropsko voće koje se može konzumirati svježe ili kao suho voće. Bogat je esencijalnim nutrijentima poput vitamina, dijetalnih vlakana, ugljikohidrata i minerala. Optimizirana je priprava uzoraka manga djelovanjem smjese dušične kiseline i vodikovog peroksida u različitim volumnim omjerima u uređaju za mikrovalno potpomognutu razgradnju. Određivanje makro- i mikroelemenata u uzorcima sušenog manga provedena je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Analizirani su kemijski elementi koji su esencijalni za normalno funkcioniranje organizma, ali i oni potencijalno toksični. Određen je sadržaj: elemenata: Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Te, Ba, Tl, Pb, Bi i U. Određen je različit sadržaj makro- i mikroelemenata u uzorcima manga, a osobito u mezokarpu i kori.

(51 stranica, 19 slika, 17 tablica, 79 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: elementi u tragovima, ICP-MS, makroelementi, mikroelementi, sušeni mango

Mentor: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić  
Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Ivan Nemet

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  2. izv. prof. dr. sc. Jana Pisk
  3. prof. dr. sc. Tajana Begović
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Nemet

Datum diplomskog ispita: 20.12.2023.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ELEMENTAL ANALYSIS OF DRY MANGO BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Ema Mihalić

Mango (*Mangifera indica*, L.) is a very popular tropical fruit that can be consumed fresh or dried. It is rich in essential nutrients such as vitamins, dietary fibers, carbohydrates, and minerals. Mango samples were decomposed using a device for microwave-assisted decomposition, employing a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide. After optimizing the method for sample preparation using different mixtures of nitric acid and hydrogen peroxide, multielement analysis was performed using inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS). A total of 28 elements were determined, including K, Ca, Mg, Na, Mn, Se, Cr, Fe, Co, Mo, Cu, Zn, Ni, V, Rb, Sr, Ba, Bi, Ga, Te, Li, Be, Ag, Al, As, Cd, Pb, Tl, and U. The content of macro- and microelements differs between the samples analysed and especially between flesh and peel.

(51 pages, 19 figures, 17 tables, 79 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: dried mango, ICP-MS, major elements, minor elements, trace elements

Mentor: Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor  
Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
2. Dr. Jana Pisk, Associate Professor
3. Dr. Tajana Begović, Professor

Substitute: Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor

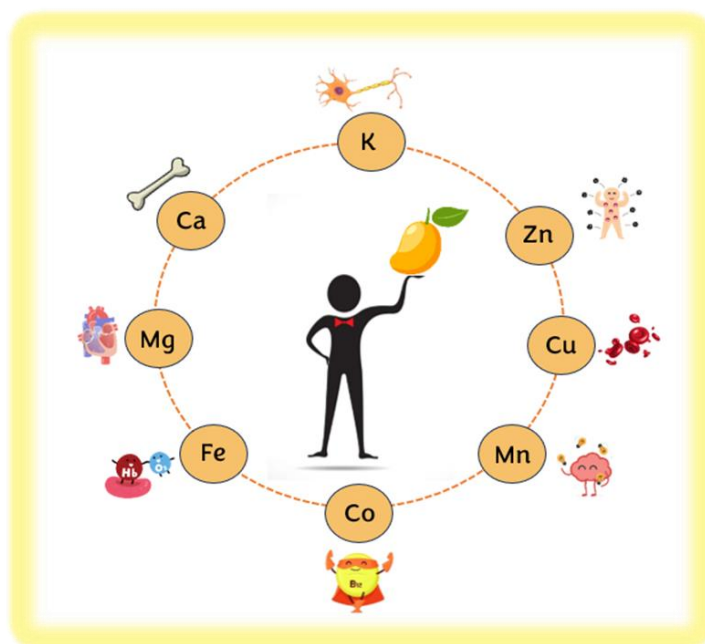
Date of exam: 20.12.2023.



## § 1. UVOD

### 1.1. Uvod i svrha rada

Mango (*Mangifera indica*, L.) je jedno od najpopularnijih tropskih voća zahvaljujući slatkom okusu i pozitivnom utjecaju koje ima na ljudsko zdravlje. Može se konzumirati svjež ili kao sušeno voće. Budući da je mango sezonsko voće često se suši kako bi mu se produljio rok trajanja i spriječilo kvarenje svježeg ploda. Suho voće su plodovi kojima je uklonjena voda različitim tehnikama sušenja. Hranjivi sastojci u suhom voću su višestruko koncentrirani zbog čega mu je energetska vrijednost puno veća u odnosu na svježe voće. Bogat je esencijalnim nutrijentima poput vitamina, minerala i dijetalnih vlakana, te biološki aktivnim tvarima koje nemaju nutritivnu vrijednost, ali pozitivno utječu na zdravlje. Vitamini A i C pridonose zdravlju metabolizma, kože i kose, a dijetalna vlakna i antioksidansi zdravlju srca i probave. Mango je i odličan izvor esencijalnih elemenata koji su dani na slici 1.



SLIKA 1. Makroelementi i mikroelementi prisutni u mangu.

Esencijalni elementi su izuzetno važni za normalno funkcioniranje organizma budući da ih naše tijelo ne može sintetizirati, a svaki ima svoju specifičnu funkciju. Iz svih navedenih razloga mango postaje sve češće konzumiranim međuobrokom, što se odražava na europskom tržištu hrane gdje je došlo do porasta prodaje svježeg i sušenog manga. Ovaj rast prodaje najvjerojatnije je potaknut promjenama u životnom stilu potrošača koji utječe i na sve veću potražnju za zdravim grickalicama, čime je ujedno smanjena konzumacija grickalica koje sadrže dodani šećer.<sup>1-5</sup>

Elementna analiza je vrlo važna kako bi shvatili sastav hrane koju konzumiramo. Ona nam osigurava sigurnost hrane, kontrolu kvalitete, te usklađenosti s regulatornim standardima. Osim esencijalnih elemenata, sušeni mango može sadržavati i potencijalno toksične elemente. Za određivanje udjela elemenata, najčešće se koriste metode atomske spektrometrije.<sup>6</sup> Kako bi se odredio udio pojedinih elemenata, korištena je metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Metoda ICP-MS ima brojne prednosti: osjetljivost, preciznost i mogućnost multielementne analize.<sup>7</sup> Za elementnu analizu odabran je upravo sušeni mango jer u literaturnim izvorima nema podataka o njegovom elementnom sastavu. Saznanja o elementnom sastavu sušenog manga mogu utjecati na njegovu konzumaciju, a time i pozitivno utjecati na zdravlje potrošača, te doprinijeti širem području znanosti o hrani.

Cilj ovog istraživanja je određivanje esencijalnih i toksičnih elemenata u komercijalno dostupnim uzorcima manga. Postupak razaranja uzorka metodom mikrovalno potpomognutog razaranja je optimiziran, a elementni sastav određen je metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Sušeno voće

Sušeno voće je plod kojemu je uklonjena voda različitim tehnikama sušenja. Sušenje voća je zahtjevan i kompleksan postupak, a koristi se od davnih vremena. Cilj sušenja hrane je smanjenje količine vode kako bi se usporili procesi kvarenja, koji su uglavnom uzrokovani rastom mikroba, kemijskom reakcijom i/ili enzimskom aktivnošću. Takvi procesi osiguravaju očuvanje voća i produljuju mu rok trajanja čineći ga prikladnim međuobrokom. Unatoč navedenim prednostima, sušenje može uzrokovati oštećenja i promjene u fizikalno-kemijskim i organoleptičkim svojstvima proizvoda. Može doći do promjena u okusu, boji, veličini proizvoda te ukoliko nema odgovarajuće kontrole kvalitete, dolazi i do oksidacije masti i razgradnje hranjivih spojeva.<sup>8</sup> Iz navedenih se razloga u sušeno voće često dodaju konzervansi ili šećer. Stoga je prilikom kupovine takvog voća važno obratiti pozornost na sastav i postupak njegova sušenja.

Gotovo se svako svježe voće može sušiti. Najčešće sušeno voće su: datulje, grožđice, šljive, smokve, marelice, jabuke i kruške koje se često naziva „tradicionalnim“ sušenim voćem, a prednost je što mu se ne dodaje šećer. Nasuprot tome, sušeno voće poput borovnica, brusnica, trešanja, jagoda i manga se obično prije sušenja prelijeva šećernim sirupom ili voćnim sokovima.<sup>9</sup> Postoji niz razloga za dodavanje šećera i/ili šećernih sirupa suhom voću. U nekim slučajevima pojačava okus (npr. brusnice) ili pomaže voću da ostane meko tijekom cijelog roka trajanja jer šećer i šećerni sirupi djeluju kao prirodni ovlaživači. Šećer i/ili šećerni sirupi također imaju ulogu konzervansa jer pomažu smanjiti aktivnost vode u voću.<sup>10</sup> Određeno voće, poput ananasa i papaje, ponekad se prodaje kao sušeno voće, a zapravo su kandirano voće. Kandiranje je jedan od načina smanjenja udjela vode u voću čime se produljuje rok trajanja voću. Plodovi voća stavljaju se u koncentrirani šećerni sirup i osmozom dolazi do izdvajanja vode iz tkiva plodova. Voće dobiveno na ovakav način ima drugačije nutritivne vrijednosti u odnosu na sušeno, budući da se kuha u šećernom sirupu.<sup>9,11</sup>

Općenito, sušeno voće predstavlja zdravu i sigurnu hranu u kojoj su hranjivi sastojci višestruko koncentrirani, a energetska vrijednost za šest puta veća u odnosu na svježe voće stoga ga treba konzumirati u manjim količinama.<sup>12</sup> Različite vrste sušenog voća prikazane su na slici 2.<sup>13</sup>





SLIKA 2. Različite vrste sušenog voća.

Tijekom godina provedena su opsežna istraživanja o tradicionalnom sušenom voću, dok su izvješća o primjerice egzotičnom i tropskom voću poprilično oskudna ili ih nema. U egzotično voće koje se najčešće konzumira spadaju: avokado (*Persea americana Mill.*), acerola (*Malpighia punicefolia L.*), guava (*Psidium guajava L.*), te mango (*Mangifera indica, L.*) za koji u posljednje vrijeme postoji sve veći komercijalni interes.<sup>14</sup>

### 2.1.1. Sastav i nutritivna vrijednost suhog voća

Sušeno voće bogato je esencijalnim nutrijentima poput vitamina, esencijalnih elemenata i dijetalnih vlakana, te biološki aktivnim tvarima koje nemaju nutritivnu vrijednost, ali pozitivno utječu na zdravlje. Dobar je izvor prirodnih šećera, posebice fruktoze, koji daju energiju organizmu. Udio šećera razlikuje se ovisno o metodama sušenja te podrijetlu i sorti voća. Sušeno voće sadrži otprilike trostruko veću količinu dijetalnih vlakana u usporedbi sa svježim voćem. Preporučeni dnevni unos dijetalnih vlakana iznosi 25-38 g, ovisno o spolu i dobi. Sušeno voće bogato je dijetalnim vlaknima (3,7–9,8 g/100 g), što znači da jedna porcija (40 g) predstavlja 9% ukupnog preporučenog dnevnog unosa, ovisno o voću. Vlakna mogu pomoći u probavi i potaknuti osjećaj sitosti, pomoći u regulaciji udjela šećera u krvi i povoljno utjecati na zdravlje srca.<sup>9,15</sup>

Udio elemenata također je veći kod sušenog voća u odnosu na svježe. Njihov sadržaj uvelike ovisi o vrsti voća, no općenito najčešći prisutni u sušenom voću su: kalij, magnezij, kalcij, cink, željezo, bakar, mangan, te selenij. Elementi su izuzetno značajni za normalno funkcioniranje

našeg organizma, ne možemo ih sami sintetizirati već ih moramo unositi u tijelo putem hrane ili ljekovitih pripravaka. Svaki od njih ima specifičnu funkciju u organizmu i utjecaj na zdravlje, a za većinu esencijalnih elemenata postoje preporučene doze (engl. *Recommended Dietary Allowances*, RDA), koje se mogu zadovoljiti primjerice unosom male količine sušenog voća.<sup>9,16</sup> Treba pratiti udio pojedinih elemenata, poput kalija kojim su bogate šljive i marelice, jer pretjerani unos kalija nepovoljno utječe na osobe koje imaju problema s bubrezima.<sup>20</sup>

Još jedan važan nutrijent u sušenom voću su vitamini. Ono sadrži vitamine topljive u vodi (betain, kolin, folnu kiselinu, niacin, pantotensku kiselinu, piridoksin, riboflavin, tiamin i vitamin C), ali i one topljive u mastima (A, E i K). Vitamini su od presudne važnosti za dobivanje stanične energije, kao i njihov rast i diobu. Njihove uloge u organizmu su mnogobrojne, a neke ključne su: očuvanje vida, jačanje imunološkog sustava i kostiju, stvaranje kolagena, zacjeljivanje oštećenih stanica itd. Naša svakodnevna prehrana često ne uključuje dovoljnu količinu vitamina, stoga je konzumiranje sušenog voća odličan način kako ih nadoknaditi u prehrani. Koje ćemo vitamine pronaći u sušenom voću, ovisi isključivo o vrsti voća. Suhe šljive su vrlo bogate vitaminom K, dok je sušeni mango bogat vitaminom A.<sup>9</sup> Proces sušenja može dovesti do gubitka nekih vitamina osjetljivih na toplinu poput vitamina C, tako da je svježije voće bolji izbor ukoliko se žele unijeti ti vitamini.<sup>17</sup>

Osim esencijalnih nutrijenata, sušeno voće bogato je nutrijentima koji se ne smatraju esencijalnim, ali se proučavaju zbog potencijalnih pozitivnih utjecaja koje imaju na zdravlje. U takve nutrijente spadaju fitokemikalije koje predstavljaju prirodne spojeve koji se nalaze u hrani biljnog podrijetla. Mogu imati antioksidativna, protuupalna, te druga bioaktivna svojstva. Najčešće fitokemikalije koje se mogu pronaći u sušenom voću su: fenolne kiseline, flavonoidi fitoestrogeni i karotenoidi. Sušene šljive odličan su izvor fenolnih spojeva koji imaju antioksidativno djelovanje, smanjuju štetan utjecaj slobodnih radikala u tijelu pa mogu zaštititi stanice od oksidativnog oštećenja koje je povezano s raznim kroničnim bolestima i procesom starenja. S druge strane, sušeni mango sadrži karotenoide poput beta-karotena koji je važan za održavanje zdrave kože i vida.<sup>9,15,18,19</sup>

## 2.2. Svježi mango

Mango (*Mangifera indica* L.) je tropsko voće iz porodice indijskih oraščića - *Anacardiaceae*. Također spada u koštunice budući da sočni mekani mezokart okružuje košticu u kojoj se nalazi sjemenka. Stablo manga je dugovječna zimzelena biljka koja može narasti i do 30 metara.

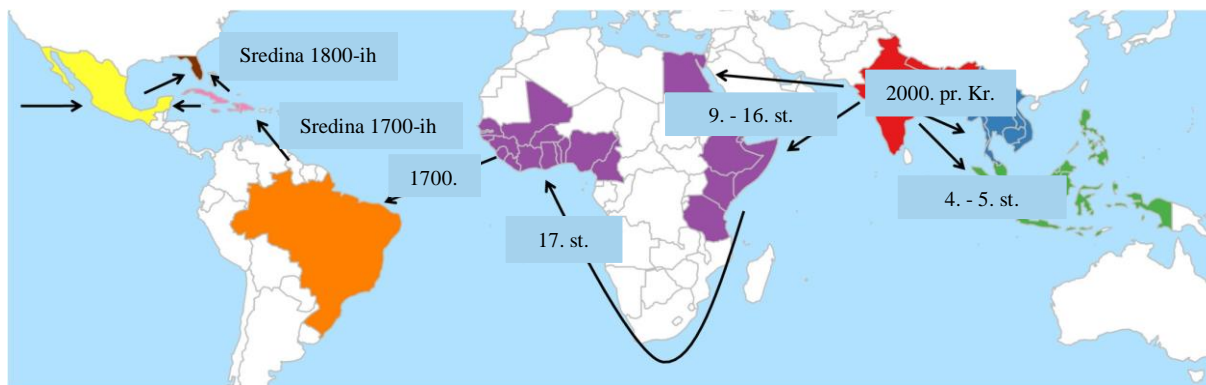
Potječe iz jugoistočne Azije, te se već tisućama godina uzgaja na indijskom potkontinentu zbog izvrsnih plodova koji predstavljaju bogat izvor vlakana, vitamina A i C, esencijalnih aminokiselina, te mnoštvo fitokemikalija. Često ga nazivaju „kraljem voća“ zbog brojnih povoljnih utjecaja na zdravlje.<sup>21,22</sup> Stablo manga sa plodovima prikazano je na slici 3.<sup>23</sup>



SLIKA 3. Stablo manga (*Mangifera indica* L.) s plodovima.

### 2.2.1. Podrijetlo i uzgoj manga

Mango ima dugu povijest, a njegov uzgoj seže više od 4000 godina unazad, iako fosilni dokazi pokazuju da bi mogao biti i puno stariji od toga. Uzgoj manga i njegovo spominjanje u drevnim hinduističkim tekstovima i spisima sugeriraju da se u njemu uživalo tisućljećima čemu je zasigurno znatno pridonio izvrstan okus i nutritivna vrijednost. Mango je porijeklom iz južne Azije, posebice iz regije koja uključuje današnju Indiju, Bangladeš i Mianmar. Kroz trgovinu i istraživanje konzumiran je i u drugim dijelovima svijeta. Budistički svećenici često su donosili mango kao dar, a zahvaljujući perzijskim trgovcima uzgoj manga proširio se na Bliskom istoku i u Africi. Portugalci su zaslužni za uvođenje manga u prehranu zapadnog svijeta kada su uspostavili trgovačke puteve kroz Indiju i druge dijelove Azije u 15. stoljeću. Odatle je mango došao do raznih tropskih i suptropskih regija diljem svijeta, a zahvaljujući španjolskim trgovcima njegov uzgoj započeo je i u Americi. Kako se mango širio svijetom kroz povijest, može se vidjeti na slici 4.<sup>24</sup>



SLIKA 4. Podrijetlo i širenje munga kroz povijest (preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora 24).

Mango je danas jedno od najrasprostranjenijeg konzumiranog voća, a uzgaja se u mnogim zemljama s odgovarajućom klimom, uključujući Indiju, Kinu, Tajland, Indoneziju, Filipine, Meksiko i razne zemlje Afrike te Kariba. Mango je omiljeno voće diljem svijeta, poznat po svom slatkom, sočnom mesu i raznovrsnoj primjeni u kulinarstvu.<sup>25</sup>

### 2.3. Sušeni mango

Svježi mango se vrlo brzo nakon branja počinje kvariti i mekšati, te tako postaje neprikladan za konzumaciju. Jedan od načina kako se to može spriječiti jest da se svježi mango suši čime se, uz pravilno rukovanje i skladištenje, osigurava njegova vremenski dulja dostupnost. Voda čini većinski sastav svježeg munga, čak do 85% ukupne mase. Uklanjanjem voda iz munga, sprečava se rast mikroorganizama, usporava kvarenje i zadržava većina hranjivih svojstava. Još jedna prednost sušenja je puno manja masa sušenog munga u odnosu na svježi (od 100 kg svježeg munga može se dobiti 17 kg osušenog munga), što značajno olakšava njegovo skladištenje i transport na veće udaljenosti.<sup>26</sup>

#### 2.3.1. Proces sušenja voća

Sušenje je jedan od najstarijih načina konzerviranja hrane. Tisuće godina iskustva i metoda pokušaja i pogrešaka, kao i istraživanja provedena tijekom posljednjih stotinu godina rezultirali su razvojem različitih metoda sušenja i opreme za sušenje. Prva metoda sušenja voća bilo je sušenje na suncu, koje je zahtijevalo puno vjetrovitih i sunčanih dana kako bi bilo učinkovito. Unatoč ograničenjima, metoda se još uvijek koristi (npr. za proizvodnju sušenih rajčica u južnoj Italiji). Brojni nedostaci ovakvog sušenja doveli su do razvoja novih

tehnologija, kao što su sušenje u pećnici s vrućim zrakom, mikrovalnoj pećnici, vakumiranje, infracrveno sušenje, osmotska dehidracija, zamrzavanje, te novije, inovativne tehnologije kao što su ultrazvuk, pulsirajuće električno polje i visoki tlak koji se mogu koristiti kao predbotupak ili u kombinaciji s tradicionalnim tehnologijama sušenja za ubrzavanje procesa. Svaka tehnika sušenja ovisi o različitim čimbenicima, kao što su tražena vrsta proizvoda, veličina, stupanj zrelosti, struktura, boja, aroma, kemijski sastav, nutritivni sastav, ali i očekivana konačna kvaliteta i troškovi.<sup>27-30</sup>

Prije samog sušenja potrebno je pripremiti svježe voće. Ovaj korak obuhvaća sortiranje u svrhu odbacivanja trulih ili oštećenih dijelova. Zatim se voće pere kako bi se maknula prljavština, zemlja ili uklonile bakterije i razni mikroorganizmi. Vrlo je bitno osigurati ujednačenost, stoga se voće guli i reže na identične komade. Sljedeća tri postupka su opcionalna. Voće je moguće blanširati, te tretirati sumporovim dioksidom ili dodatnim šećerom. Blanširanje je postupak u kojem se voće uranja u kipuću vodu kako bi omekšalo i tako se poboljšao proces sušenja, a tretiranje voća sumporovim dioksidom sprječava da voće posmeđi odnosno služi kako bi se očuvala boja. Nakon navedenih koraka, slijedi sušenje voća.<sup>26,31</sup>

Provedena su razna istraživanja o sušenju voća različitim metodama. Najčešće korištena metoda je sušenje vrućim zrakom, najviše zbog svoje ekonomičnosti, brzine i jednostavnosti. Kalra i Bhardwaj otkrili su da je sušenje vrućim zrakom u usporedbi sa sušenjem na suncu brže i učinkovitije za mango, papaju i marelice. Naprotiv, postoje i određeni nedostaci ove metode koji se očituju u fizikalnim, mehaničkim, kemijskim i nutritivnim promjenama u proizvodima. Konkretno, Stamenković i sur. otkrili su smanjenje udjela od 32-40% za ukupne fenole, 3-25% za flavonoide i 44-60% za antocijane u suhim malinama u usporedbi sa svježim uzorcima. Sadržaj L-askorbinske kiseline također je značajno smanjen (0,94–97,93%) u usporedbi sa sušenjem smrzanjem gdje su gubitci bili oko 2,36%.<sup>31</sup>

Izlaganje vrućem zraku je vrlo česta metoda za sušenje voća. Koristi se uređaj, odnosno dehidrator čija je konstrukcija prikazana na slici 5.<sup>32</sup>





SLIKA 5. Sušionik na vrući zrak.

Izvori koji se koriste za zagrijavanje zraka najčešće su razna goriva ili drugi ekološki prihvatljiviji izvori poput sunca. Važno je da zrak koji se koristi za sušenje nije zasićen vlagom. Postupak sušenja se obično provodi tako da topli suhi zrak puše preko kriški svježeg manga, a voda se zatim u obliku pare uklanja iz dehidratora. Voda iz unutrašnjosti kriške manga postupkom difuzije dolazi na površinu kako bi nadomjestila vodu koja je isparila, a sa površine ju odnosi zrak koji se kreće. Na početku procesa sušenja, brzina kojom se voda uklanja vrlo je velika no s vremenom sušenje postaje sve sporije i teško je dalje ubrzati postupak sušenja.<sup>26</sup>

Na proces sušenja manga najviše utječu sljedeći faktori: temperatura i brzina zraka za sušenje, te debljina kriški manga. Prva dva čimbenika će ovisiti o dizajnu dehidratora. Bitno je da temperatura ne bude previsoka jer to može dovesti do stvaranja tvrde kore na površini manga koja sprječava da sva voda ispari. Na taj način dio vode ostaje zarobljen što dovodi do bržeg kvarenja proizvoda. Smanjenje debljine kriški manga može skratiti vrijeme sušenja, budući da je udaljenost koju voda treba prijeći od središta do površine manja.<sup>26</sup>

Nakon procesa sušenja, sušeni mango se hladi do sobne temperature. Ovo je jako važan korak kako bi se spriječila kondenzacija unutar pakiranja, što bi moglo dovesti do nastanka plijesni. Takav sušeni mango prolazi kroz strogu kontrolu kvalitete kako bi bio u skladu sa standardima za boju, teksturu, okus i razinu vlage. Sljedeći korak je pakiranje u vrećice koje se

često ispiru dušikom kako bi se uklonio kisik, nakon čega se gotov proizvod skladišti i distribuira uz praćenje strogih smjernica za sigurnost i kvalitetu hrane.<sup>33</sup>

### 2.3.2. Nutritivna vrijednost

Svježi mango često se suši i konzumira kao međuobrok. Sušeni mango prikazan je na slici 6.<sup>34</sup>



SLIKA 6. Sušeni mango

Kada se voda ukloni iz manga, šećeri koji su bili otopljeni u soku od manga ostaju u osušenom mezokarpu manga. To znači da će osušene kriške manga sadržavati visoku koncentraciju prirodnih šećera te će imati vrlo ugodan, sladak i nešto jači okus od svježeg manga.<sup>26</sup> Sušeni mango ne sadrži vodu zbog čega može dati manji osjećaj sitosti nego svježi. Njegovu konzumaciju treba dozirati, budući da ima puno više šećera, a posljedično i kalorija. Tropsko voće samo po sebi sadrži više šećera nego netropsko voće. Treba obratiti pozornost i na deklaraciju koja se nalazi na komercijalno dostupnim pakiranjima sušenog manga budući da se dosta njih često prethodno dodatno šećeri. Prema podacima sa poveznice Odjela za poljoprivredu u SAD (*U.S. Department of Agriculture, USDA*) većina energetske vrijednosti sušenog manga potječe od ugljikohidrata.<sup>35</sup> Nutritivni sastav jedne porcije sušenog manga koji nije prethodno zaslađivan (40 g ili oko 9 trakastih komadića sušenog manga) dan je u tablici 1,<sup>36</sup> a radi usporedbe sastava dani su i podaci za svježi mango u tablici 2.<sup>37</sup>

Tablica 1. Nutritivni sastav jedne porcije sušenog munga (40 g).<sup>36</sup>

SUŠENI MANGO (40 g)	
<b>Kalorije</b>	126 kcal
<b>Masti</b>	0,31 g
<b>Ugljikohidrati</b>	32,64 g
<b>Dijetalna vlakna</b>	2,1 g
<b>Šećeri</b>	30,08 g
<b>Proteini</b>	0,59 g
<b>Vitamin A</b>	22 µg
<b>Vitamin C</b>	6,4 mg

Tablica 2. Nutritivni sastav 40 g svježeg munga.<sup>37</sup>

SVJEŽI MANGO (40 g)	
<b>Kalorije</b>	26 kcal
<b>Masti</b>	0,11 g
<b>Ugljikohidrati</b>	6,8 g
<b>Dijetalna vlakna</b>	0,7 g
<b>Šećeri</b>	5,92 g
<b>Proteini</b>	0,59 g
<b>Vitamin A</b>	15 µg
<b>Vitamin C</b>	11,1 mg

Iz podatka u tablicama 1 i 2 vidljivo je da je udio većine nutritivnih sastojaka u sušenom mangu veći u odnosu na svježi mango. Međutim, proces sušenja utječe na tvari koje su osjetljive na toplinu kao što je beta-karoten ili vitamin C pa je iz tog razloga, količina vitamina C nešto veća u svježem nego u sušenom mangu. Uz dodatni proces blanširanja, sušeni mango može zadržati značajan udio karotenoida i vitamina C. Sušeni mango također sadrži dijetalna vlakna koja mogu povoljno utjecati na zdravlje crijeva. Količina proteina i masti gotovo je zanemariva.<sup>38</sup>

Konzumiranje male količine sušenog munga može dovesti do kvalitetnije prehrane, no umjerenost je ključna. Pretjeran unos može dovesti do povišenog šećera u krvi i neželjenog debljanja.



## 2.4. Kemijski elementi u hrani

Minerali su nutrijenti koji su po svojem sastavu anorganski elementi koje tijelo ne može samo sintetizirati, te se u organizam moraju unijeti hranom, vodom ili dodacima prehrani. Esencijalni nutrijenti imaju ključnu ulogu u raznim fiziološkim funkcijama u ljudskom organizmu, od potpore zdravlju kostiju do održavanja ravnoteže tekućina, te pomaganja u metaboličkim procesima. Postoji 21 esencijalni element koji čine čak 4-5% naše tjelesne mase. Elementi koji su potrebni za normalno funkcioniranje našeg organizma su: kalcij, kalij, natrij, magnezij, fosfor, željezo, cink, bakar, kobalt, mangan, molibden, jod, selenij, sumpor, klorid, bor, silicij, vanadij, arsen i krom. Nedostatak elemenata, ali i njihov prekomjerni unos mogu imati štetne učinke na zdravlje. Nedostaci mogu dovesti do raznih zdravstvenih problema, kao što su osteoporozna (nedostatak kalcija), anemija (nedostatak željeza) i gušavost (nedostatak joda). Pretjerani unos određenih elemenata također može biti štetan, primjerice, prekomjerni unos natrija povezan je s visokim krvnim tlakom. Možemo ih podijeliti na makro- i mikroelemente prema količinama u kojima su nam potrebni.

Postoje i elementi koji su toksični za organizam. Kada su prisutni u povišenim udjelima mogu imati štetne učinke na ljudsko zdravlje. Ti se elementi prirodno pojavljuju u okolišu, a u hranu mogu dospjeti na različite načine.<sup>39,40</sup>

### 2.4.1. Makroelementi

Makroelementi su oni elementi koji su nam potrebni u većim količinama. U ovu skupinu spadaju natrij, kalij, kalcij i magnezij koji su u znatnoj mjeri prisutni u sušenom mangu.

*Kalcij (Ca)* je najzastupljeniji mineral u ljudskom tijelu. Neophodan je za jake kosti i zube. Također igra ključnu ulogu u funkcioniranju mišića, zgrušavanju krvi i prijenosu živčanih impulsa.

*Natrij (Na)* je neophodan za održavanje ravnoteže tjelesnih tekućina, rad živaca i kontrakciju mišića.

*Kalij (K)* pomaže u održavanju kiselo-bazne ravnoteže, funkcioniranju živaca i kontrakciji mišića. Ima ulogu u regulaciji krvnog tlaka i srčanog ritma.

*Magnezij (Mg)* je uključen u više od 300 enzimskih sustava u tijelu i neophodan je za rad mišića i živaca, kontrolu glukoze u krvi i zdravlje kostiju.

Za svaki od navedenih makroelemenata postoji preporučeni dnevni unos (eng. *Recommended Dietary Allowance*, RDA). Preporučeni dnevni unos predstavlja skup smjernica

za unos hranjivih tvari koje su uspostavile razne zdravstvene organizacije. Služi kao referentna točka za potrebe dnevnog unosa hranjivih tvari potrebnih za zadovoljenje prehrambenih potreba većine zdravih pojedinaca unutar određenih dobnih skupina i životnih faza. RDA su uspostavljene za pojedinačne hranjive tvari, kao što su vitamini, minerali i makronutrijenti, a ne za cjelovite namirnice, te se temelje na znanstvenim dokazima. Vrijednosti su specifične ovisno o dobi i spolu. Vrijednosti RDA su promijenjive, povremeno se revidiraju i ažuriraju na temelju najnovijih znanstvenih istraživanja. Za određene elemente dan je adekvatan unos (eng. *Adequate Intake*, AI) koji se koristi kada nema dovoljno znanstvenih podataka za određivanje RDA, a predstavlja dnevni unos hranjivih tvari za koji se pretpostavlja da je primjerena za većinu pojedinaca u određenoj dobnj i spolnoj skupini. Temelji se na promatranim ili eksperimentalnim podacima, ali se oslanja na manje opsežna istraživanja u odnosu na RDA. Postoji i gornja podnošljiva razina unosa, (eng. *The Tolerable Upper Intake Level*, UL) koja predstavlja maksimalni dnevni unos hranjive tvari za koji je malo vjerojatno da će uzrokovati štetne zdravstvene učinke kod većine ljudi. Prekoračenje UL može povećati rizik od toksičnosti.<sup>39</sup>

U tablici 3. dane su vrijednosti za RDA ili AI, te UL za makroelemente prisutne u sušenom mangu. Dani su podatci za muške i ženske osobe starosti 19-51 godine, te težine 70 kg koja se smatra prosječnom za odraslu osobu.<sup>41</sup>

Tablica 3. Vrijednosti RDA, AI i UL za makroelemente dane za muške i ženske osobe starosti 19-51 godine iskazane u mg/dan.<sup>41</sup>

Element	RDA [mg/dan]	AI [mg/dan]	UL [mg/dan]
<b>Kalcij (Ca)</b>	1000 (Ž) 1000 (M)	-	2500
<b>Kalij (K)</b>	-	2600 (Ž) 3400 (M)	-
<b>Natrij (Na)</b>	-	1500 (Ž) 1500 (M)	2300
<b>Magnezij (Mg)</b>	320 (Ž) 420 (M)	-	350

\* Ž- ženska osoba, M- muška osoba

### 2.4.2. Mikroelementi i elementi u tragovima

Mikroelementi su oni elementi koji su potrebni ljudskom organizmu u malim količinama i od izuzetne su važnosti za normalnu fiziološku funkciju, a nazivaju se još i esencijalnim elementima. Trebamo ih u puno manjim količinama i manje su zastupljeni nego makroelementi, pa se često nazivaju i elementi u tragovima. Preporučena dnevna doza mikroelemenata je manja od 50 mg/L, a ljudski organizam ima vrlo nisku razinu tolerancije prema odstupanjima u preporučenoj dozi. Prevelika količina je toksična, a premala može dovesti do raznih poremećaja u organizmu. Mikroelementi imaju specifične uloge u raznim biokemijskim procesima i od velike su važnosti su za cjelokupno zdravlje, a uključuju: željezo, krom, bakar, kobalt, mangan, zink, selenij i molibden. Njihove uloge u ljudskom organizmu su sljedeće:<sup>39</sup>

*Željezo (Fe)* je jedan od najvažnijih minerala u ljudskom organizmu. Neophodno je za stvaranje hemoglobina i mioglobina, proteina koji prenose kisik u krvi i mišićima.

*Krom (Cr)* pojačava djelovanje inzulina i sudjeluje u metabolizmu glukoze.

*Bakar (Cu)* je neophodan za stvaranje crvenih krvnih stanica, vezivnog tkiva i razne enzimske reakcije.

*Kobalt (Co)* je sastavni dio vitamina B12, također poznatog kao kobalamin. Vitamin B12 je vitamin topiv u vodi koji igra vitalnu ulogu u raznim fiziološkim procesima, a kobalt je temeljni dio njegove strukture. Iz tog razloga RDA za sami kobalt još uvijek nije definiran.

*Mangan (Mn)* je uključen u formiranje kostiju i hrskavice, kao i u razne enzimske reakcije.

*Cink (Zn)* je uključen u brojne enzimske reakcije, funkciju imunološkog sustava, sintezu DNA i zacjeljivanje rana.

*Selenij (Se)* djeluje kao antioksidans, pomaže u zaštiti stanica od oksidativnog oštećenja. Također igra ulogu u metabolizmu hormona štitnjače.

*Molibden (Mo)* je potreban za funkcioniranje određenih enzima uključenih u metabolizam aminokiselina.

Za navedene esencijalne mikroelemente također postoji preporučeni dnevni unos (RDA), adekvatan unos (AI), te gornja podnošljiva razina unosa (UL) koji su dani u tablici 4. Navedeni su podatci za muške i ženske osobe starosti 19-51 godine, te težine 70 kg koja se smatra prosječnom za odraslu osobu.<sup>41,42</sup>

Tablica 4. Vrijednosti RDA, AI i UL za esencijalne mikroelemente dane za muške i ženske osobe starosti 19-51 godinu iskazane u mg/dan.<sup>41,42</sup>

Element	RDA [mg/dan]	AI [mg/dan]	UL [mg/dan]
<b>Željezo (Fe)</b>	18 (Ž)	-	45
	8 (M)		
<b>Krom (Cr)</b>	-	0,025 (Ž)	-
		0,035 (M)	
<b>Bakar (Cu)</b>	0,9 (Ž)	-	10
	0,9 (M)		
<b>Mangan (Mn)</b>	-	1,8 (Ž)	11
		2,3 (M)	
<b>Cink (Zn)</b>	8 (Ž)	-	40
	11 (M)		
<b>Selenij (Se)</b>	0,055 (Ž)	-	0,4
	0,055 (M)		
<b>Molibden (Mo)</b>	0,045 (Ž)	-	2
	0,045 (M)		

\* Ž- ženska osoba, M- muška osoba

Postoje i elementi u tragovima koji se mogu pronaći u hrani, no ne smatraju se esencijalnim za ljudski organizam. Primjerice vanadij je element u tragovima koji je, iako se ne smatra esencijalnim nutrijentom za ljude, predmet znanstvenih istraživanja zbog njegove potencijalne uloge u ljudskom organizmu. Potencijalne zdravstvene dobrobiti povezane s vanadijem su regulacija šećera u krvi, poboljšanje čvrstoće kostiju i antioksidativna svojstva. S druge strane, litij također nema poznatu fiziološku svrhu ili ulogu u normalnim tjelesnim funkcijama. Međutim, proučava se i često koristi u području medicine i psihijatrije zbog njegovih potencijalnih terapijskih učinaka na poremećaje raspoloženja, posebice bipolarni poremećaj. Smatra se stabilizatorom raspoloženja i koristi se za liječenje i upravljanje simptomima bipolarnog poremećaja. Bizmut se također ne smatra esencijalnim za biološke organizme, ali se spojevi bizmuta koriste u medicinske svrhe, kao što su neki gastrointestinalni lijekovi. Učinci bizmuta na organizme ovise o specifičnom spoju i koncentraciji.

Postoje i elementi u tragovima koji niti su esencijalni niti je za sada poznat njihov učinak na ljudski organizam ako unos nije pretjeran. Oni mogu dospjeti u hranu, ali u vrlo malim količinama pa se ne akumuliraju u našem tijelu. Takvi elementi su recimo stroncij, rubidij, galij i telurij. Učinak svih navedenih elemenata na ljudski organizam stalno se istražuje i moguće je da će i oni u jednom trenutku postati esencijalni ili da će dobiti primjenu.<sup>39,43,44</sup>

#### 2.4.3 Toksični elementi

Hrana često može biti izvor potencijalno toksičnih elemenata koji uz to što nemaju metaboličku ili biološku funkciju, imaju vrlo opasan učinak na ljudski organizam čak i pri niskim koncentracijama.<sup>45</sup> Najčešći elementi koji su uzrokovali otrovanja kod ljudi, a koji se mogu pronaći u hrani su živa, arsen, kadmij i olovo. Toksični metali su osim za ljudsko zdravlje vrlo štetni i za okoliš zbog mogućnosti bioakumulacije i postojanosti u ekosustavima. U okoliš, a posljedično i u hranu, dospijevaju prirodnim procesima, industrijskim aktivnostima i onečišćenjem. Mogu kontaminirati zrak, vodu, tlo i izvore hrane. Zbog zdravstvenih rizika, regulatorne agencije u mnogim zemljama uspostavile su sigurnosne standarde i maksimalne dopuštene udjele toksičnih metala u raznim proizvodima, uključujući hranu, vodu i robu široke potrošnje.<sup>46,47</sup>

Najveći dopušteni udjeli otrovnih metala u hrani mogu se razlikovati od jedne zemlje do druge, te se mogu mijenjati tijekom vremena na temelju novih znanstvenih istraživanja i procjena sigurnosti. Europska agencija za sigurnost hrane (eng. *The European Food Safety Authority*, EFSA) daje smjernice za maksimalne udjele za pojedine metale u hrani kako bi se osigurala sigurnost hrane u Europskoj uniji. Dopušteni udjeli za pojedine metale u voću, koje je odredila EFSA su: olovo 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, kadmij 0,05 mg kg<sup>-1</sup> i arsen 0,2 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>48</sup>

Talij je također visoko toksičan metal, čak i male količine izloženosti taliju ili njegovim spojevima mogu imati ozbiljne i po život opasne učinke na ljudski organizam. Do izlaganja taliju može doći njegovim udisanjem, gutanjem ili kontaktom s kožom. Kronična izloženost nižim razinama talija može dovesti do dugoročnih zdravstvenih problema, uključujući neurološke i psihološke probleme, promjene na koži i druge simptome.<sup>49</sup>

Aluminij je prirodni element i treći najzastupljeniji element u Zemljinoj kori. Općenito se smatra sigurnim kada se konzumira u malim količinama putem hrane i vode, no postoje zabrinutosti i istraživanja vezana uz potencijalne zdravstvene učinke prekomjerne izloženosti aluminiju. Također u tijeku su istraživanja potencijalne veze između izloženosti aluminiju i Alzheimerove bolesti.<sup>50</sup>

Određeni elementi, poput barija, berilija, nikla, srebra i uranija u umjerenim količinama, sami po sebi mogu ili ne moraju biti otrovni. Često tvore spojeve koji su štetni za ljudsko zdravlje. Važno je zaključiti da pretjerana izloženost bilo kojem elementu, pa čak i onim esencijalnim, može imati negativne učinke na zdravlje.<sup>51</sup>

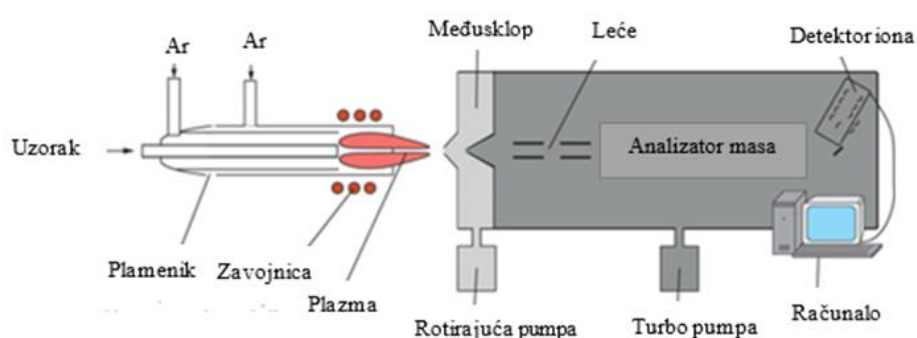
## 2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) jedna je od najčešće korištenih analitičkih tehnika za elementnu analizu svih vrsta uzoraka uključujući i hranu. Može se analizirati širok raspon različitih uzoraka, uključujući tekućine, krute tvari i plinove. Najvažnija prednost ove metode su odlične analitičke karakteristike poput: vrlo niskih detekcijskih granica ( $\mu\text{g/L}$  i  $\text{ng/L}$ ), mogućnosti multielementne analize, ekonomičnosti za puno uzoraka i/ili elemenata, mogućnosti izotopnog mjerenja, te širokog dinamičkog područja.<sup>39</sup> Metoda se koristi i za kvantitativnu i za kvalitativnu analizu velikog broja elemenata i izotopa.<sup>52</sup>

Metoda ICP-MS se temelji na induktivno spregnutoj plazmi (ICP) i spektrometriji masa (MS), za identifikaciju i kvantifikaciju elemenata. Induktivno spregnuta plazma (ICP) (eng. *Inductively Coupled Plasma*) služi kao izvor iona u ICP-MS i kritična je komponenta u procesu ionizacije. Plazma je ionizirani plin koji se razmatra kao posebno stanje materije. Sastoji se od smjese neutralnih, pozitivno nabijenih čestica i elektrona. Plazma je visokotemperaturni ionizacijski izvor u kojem temperature dosežu vrijednosti od 6000 do 10000 K. Generira se unutar plazma plamenika u instrumentu ICP-MS. Konstrukcija izvora uključuje plazma plamenik, indukcijsku zavojnicu, sustav za regulaciju protoka argona, te radiofrekvencijski generator (RF). Plazma plamenik napravljen je od tri koncentrične kvarcne cijevi (kvarc je otporan na visoke temperature). Kroz središnju cijev prolazi struja argona za formiranje plazme, dok se kroz vanjske cijevi također uvodi argon koji u tom slučaju služi za hlađenje budući da se radi o jako visokim temperaturama. Plamenik je smješten unutar bakrene indukcijske zavojnice koja je hlađena vodom, a ona je spojena na RF generator. Nastanak plazme započinje uvođenjem plina argona kroz plamenik koji onda stiže do područja unutar indukcijske zavojnice. Izmjenična električna struja (AC) se primjenjuje na indukcijsku zavojnicu, uzrokujući njezinu brzu promjenu smjera, stvarajući vremenski promjenjivo elektromagnetsko polje. Kada zavojnica stvara izmjenično magnetsko polje, ono inducira električnu struju u plinu argonu, što dovodi do stvaranja plazme koja brzo oscilira. Odnosno, iskrenjem se potiče stvaranje slobodnih elektrona u argonu. Nastali slobodni elektroni bivaju uhvaćeni u magnetskom polju i ubrzavaju daljnju ionizaciju argona i oblikovanje plazme koja je zapravo

pregrijani, ionizirani plin koji se sastoji od atoma argona i slobodnih elektrona. ICP je učinkovit izvor ionizacije koji može ionizirati širok raspon elemenata u periodnom sustavu, poznat je po svojoj stabilnosti i ponovljivosti, koji su ključni za točnu i preciznu elementnu analizu.<sup>53</sup>

Pripremljeni uzorak se uvodi u ICP-MS instrument kroz sustav za uvođenje uzorka. Ovaj sustav sastoji se od nekoliko komponenti. Uzorak se prvo pretvara u aerosol pomoću raspršivača u procesu koji se naziva nebulizacija. Raspršivač razbija uzorak u sitne kapljice, stvarajući finu maglicu. Zatim se uzorak unosi u komoru za raspršivanje u kojoj dolazi do razdvajanja kapljica. Krupne kapljice se odbacuju, a one najsitnije uvode u plamenik. U plameniku prvo dolazi do desolvatacije. Ovaj proces uklanja višak otapala iz aerosola, ostavljajući za sobom čvrste ili polukrute čestice koje sadrže analite. Takav uzorak ulazi u plazmu, gdje isparava, a potom se atomizira i ionizira zbog ekstremne topline i energije plazme. Pozitivno nabijeni ioni generirani u plazmi ekstrahiraju se i uvode u komponentu spektrometra masa i instrumentu ICP-MS. Ionske leće ih usmjeravaju prema analizatoru masa, te one također sprječavaju da fotoni ili neke druge neutralne vrste dođu do detektora jer bi to povećalo pozadinski šum i uzrokovalo nestabilnost signala. Postoje različiti analizatori masa, a najčešće se koristi kvadrupolni. Unutar analizatora masa ioni se odvajaju na temelju omjera njihove mase i naboja ( $m/z$ ) i detektiraju. To omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju elemenata i izotopa u uzorku. Detektirani signali se obrađuju i analiziraju kako bi se odredio elementni sastav i koncentracija uzorka. Kalibracijski standardi često se koriste za kvantificiranje analita. Shema instrumenta ICP MS dana je na slici 7.<sup>54</sup>



SLIKA 7. Shema instrumenta ICP-MS (preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 54).

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu vrlo je svestrana i osjetljiva analitička tehnika, ali ima neke nedostatke i ograničenja. Instrumenti ICP-MS su složeni i zahtijevaju

specijaliziranu obuku i stručnost za rad i održavanje, a također su i vrlo skupi. ICP-MS može biti osjetljiva na spektralne smetnje, osobito u prisutnosti složenih matrica uzoraka. Izobarne interferencije (isti omjer mase i naboja) i poliatomske interferencije mogu utjecati na točnost i zahtijevaju korekcijske metode. Treba raditi u posebno čistim uvjetima jer lako može doći do kontaminacije što dovodi do netočnih rezultata. Mnoga se ograničenja mogu riješiti ili ublažiti odgovarajućim odabirom instrumenata, razvojem metoda i tehnikama pripreme uzorka.<sup>53,55,56</sup>

Unatoč ovim nedostacima, ICP-MS je moćna i široko korištena analitička tehnika za analizu elemenata u tragovima i izotopa.

## 2.6. Mikrovalno potpomognuto razaranje

Uzorak se često prije analize mora pripremiti. U ovom slučaju uzorak voća sadrži složenu organsku matricu s ugljikohidratima, proteinima i lipidima koju je potrebno razoriti. Elementi koji se nalaze u organskom materijalu, prevode se u anorganski oblik, te u vodenu otopinu koja se dalje koristi za analizu.<sup>57</sup>

Mikrovalno potpomognuto razaranje je metoda koja se koristi za učinkovitu i brzu razgradnju složenih realnih uzoraka. Uključuje izlaganje uzorka mikrovalnom zračenju u prisutnosti odgovarajućeg reagensa, obično kiseline, kako bi se matrica uzorka razgradila i otopili analiti od interesa. Mikrovalno zračenje zagrijava uzorak tako što uzrokuje rotaciju polarnih molekula unutar uzorka. Ovo molekularno gibanje stvara toplinu izravno unutar uzorka, što rezultira brzim i kontroliranim povećanjem temperature. Brzo i ravnomjerno zagrijavanje jedna je od ključnih prednosti mikrovalne razgradnje. Ovakvo zagrijavanje ubrzava razgradnju složenih matrica uzoraka. Ovo je osobito važno za čvrste uzorke, koje je često teško razoriti tradicionalnim metodama. Povišena temperatura i velika energija dovode do pucanja kemijskih veza i oslobađanja analita od interesa. Znatno je brža od tradicionalnih metoda, omogućava potpunu razgradnju složenih uzorka uz upotrebu manjih količina reagensa, kontrolirano zagrijavanje dovodi do bolje preciznosti u pripremi uzorka, smanjena je mogućnost kontaminacije, a izvedba je sigurna. Prikladna je za široki raspon uzoraka, uključujući čvrste uzorke, poput tla, sedimenata, biljnog materijala i bioloških uzoraka, kao i tekućih uzoraka.<sup>57,58</sup>

Razaranje se provodi pomoću specijaliziranih sustava. Uzorak se smješta u posebne posude koje mogu izdržati visoke temperature i tlak. Najčešće se koriste čvrsto zatvorene posude PTFE (politetrafluoroetilen) unutar kojih se kontrolira tlak, što je posebno korisno za uzorke koji otpuštaju plinove tijekom razaranja.



Uobičajeno korišteni reagensi uključuju koncentrirane kiseline, poput dušične ( $\text{HNO}_3$ ), perklorne ( $\text{HClO}_4$ ), sumporne ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) koje spadaju u oksidirajuće kiseline ili pak klorovodične ( $\text{HCl}$ ) i fluorovodične ( $\text{HF}$ ) koje spadaju u neoksidirajuće. Izbor reagensa ovisi o uzorku i analitima od interesa. Kiselina se dodaje kako bi se ubrzala razgradnja i otapanje uzorka, te osigurala dostupnost analita za daljnju analizu. Često se koristi smjesa neke od navedenih kiselina s vodikovim peroksidom. Najčešće se koristi smjesa dušične kiseline i vodikovog peroksida. Vodikov peroksid dodaje se osobito uzorcima s visokim sadržajem organske tvari, pa tada služi za oksidaciju organskih spojeva. Dušična kiselina razara ugljikovodike na vodu i ugljikov dioksid i tvori topive soli s većinom elemenata. Zbog toga ne dolazi do gubitaka zbog taloženja i do pojave interferencija. Vodikov peroksid se dodaje kako bi se smanjila količina dušikovog (II) oksida te kako bi se smanjio tlak u posudi.

Kako bi se optimizirao proces razgradnje potrebno je podesiti sljedeće parametre: temperaturu, tlak, vrijeme razaranja, te snagu mikrovalova.<sup>57</sup> Pravilna priprema uzorka od velike je važnosti i ključna je ako želimo precizne i točne rezultate jer se na taj način smanjuju interferencije prilikom daljnje analize. Uređaj za mikrovalno potpomognuto razaranje koji je korišten u istraživanju dan je na slici 8.



SLIKA 8. Uređaj za mikrovalno potpomognuto razaranje uzoraka.

## 2.7. Kemometrijska analiza

Kemometrija se razvila sredinom 1970-ih kao interdisciplinarno područje proučavanja koje obuhvaća širok i raznolik skup tehnika za matematičku ili statističku obradu kemijskih podataka. Tehnike su dizajnirane za izdvajanje informacija, uzoraka i odnosa iz složenih skupova kemijskih podataka. Cilj je poboljšati razumijevanje kemijskih sustava, poboljšati interpretaciju podataka i olakšati procese donošenja odluka u različitim područjima kemije, uključujući analitičku kemiju, spektroskopiju, kromatografiju i kemijske senzore.<sup>59</sup>

Analiza glavnih komponenti (PCA) je multivarijatna statistička tehnika koja se obično koristi u kemometriji za analizu i pojednostavljenje složenih skupova podataka. Primarni cilj je smanjiti dimenzionalnost podataka uz zadržavanje što je više moguće izvorne varijabilnosti. Ovo smanjenje dimenzionalnosti pomaže u vizualizaciji uzoraka, identificiranju trendova i razumijevanju odnosa između varijabli u podacima.

Analiza PCA je složena i uključuje puno koraka. Prvi korak je prikupljanje podataka. Prikuplja se skup podataka s mjerenjima za više varijabli (npr. spektralni podaci, kromatografski podaci ili bilo koji drugi višedimenzionalni podaci). Zatim se podatci standardiziraju ili normaliziraju kako bi se osiguralo da su sve varijable na usporedivoj ljestvici. Ovaj korak je ključan, posebno kada varijable imaju različite jedinice ili skale. Sljedeći korak je računanje matrice kovarijance standardiziranih podataka. Matrica kovarijance daje informacije o odnosima i varijabilnosti između parova varijabli. Zatim se vrši dekompozicija matrice kovarijance na svojstvene vrijednosti. Ovaj proces daje skup svojstvenih vektora i svojstvenih vrijednosti. Svojstveni vektori predstavljaju smjerove (glavne komponente) u kojima podaci najviše variraju. Svojstvene vrijednosti označavaju veličinu varijance duž svakog odgovarajućeg svojstvenog vektora. Odabiru se glavne komponente tako da se svojstveni vektori poredaju na temelju njihovih odgovarajućih svojstvenih vrijednosti u opadajućem redoslijedu. Svojstveni vektor s najvećom svojstvenom vrijednošću predstavlja smjer najveće varijance u podacima. Odabire se podskup najbolje rangiranih svojstvenih vektora (glavnih komponenti) koji obuhvaćaju značajan dio ukupne varijance. Broj odabranih komponenti ovisi o željenoj razini smanjenja podataka. Podatci se moraju transformirati. Izvorni podatci se projiciraju na odabrane glavne komponente kako bi se stvorio novi skup varijabli (rezultati glavnih komponenti). Rezultati glavne komponente predstavljaju dimenzionalno smanjeni prikaz podataka. Slijedi tumačenje rezultata kako bi se razumjela struktura podataka. Glavne komponente mogu se tumačiti u smislu izvornih varijabli, dajući

uvid u to koje varijable najviše doprinose promatranim obrascima. Sljedeći korak je vizualizacija. Ona uključuje iscertavanje podataka u prostoru smanjene dimenzije definiranom odabranim glavnim komponentama. Vizualizacija omogućuje prepoznavanje klastera, trendova ili odstupanja u podacima.<sup>60,61</sup>

PCA je odlična statistička metoda s brojnim prednostima: smanjuje dimenzionalnost podataka zadržavajući bitne informacije, identificira obrasce i odnose između varijabli, pomaže u vizualizaciji složenih skupova podataka, te naglašava glavne izvore varijabilnosti. Osobito je vrijedna metoda u situacijama kada skupovi podataka imaju veliki broj varijabli ili kada je potrebno identificirati temeljne strukture u podacima.<sup>60-63</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

Tijekom pripreme uzoraka i izvedbe mjerenja korištene su sljedeće kemikalije:

Ultračista dušična kiselina, HNO<sub>3</sub> konc. ( $w = 60\%$ ) (Merck)

Vodikov peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konc. ( $w = 30\%$ ) (Gram-mol)

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

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

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

NIST SRM 1547 – *Peach leaves*

NIST SRM 1573a - *Tomato Leaves*

Laboratorijsko posuđe prethodno je očišćeno dušičnom kiselinom ( $w = 2\%$ )

### 3.2. Instrumenti

#### 3.2.1. Mikrovalno potpomognuto razaranje

Za mikrovalno potpomognuto razaranje uzoraka sušenog manga korišten je uređaj ETHOS X *Microwave Extraction System for Environmental Laboratories* proizvođača Milestone Srl. Instrument je dizajniran sa značajkama napredne kontrole i automatizacije kako bi se osigurala precizna i ponovljiva priprema uzorka. Uključuje računalni program prilagođen korisniku koji omogućuje jednostavno programiranje i praćenje procesa razaranja.

Sustav ETHOS X ima veliki izbor unaprijed programiranih metoda ili predložaka dizajniranih za specifične vrste uzoraka i primjene. Te se metode često razvijaju na temelju utvrđenih najboljih praksi i mogu se optimizirati za različite analite od interesa. Za razaranje sušenog manga odabran je program *Dried Plant Tissue*. Program je dizajniran za pružanje ponovljivih rezultata, osiguravajući da se različite serije uzoraka dosljedno tretiraju za točnu i pouzdanu analizu. Vrijeme razaranja bilo je 55 min.

#### 3.2.1. ICP-MS

Za elementnu analizu korišten je spektrometar masa uz induktivno spregnutu plazmu (*Agilent 7500cx ICP-MS*), a radni uvjeti za korištenu prethodno validiranu metodu dani su u tablici 5.

Tablica 5. Optimalni uvjeti rada spektrometra ICP-MS.

Optimalni uvjeti rada spektrometra ICP-MS	
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
Kalibracijska otopina	Multielement VI (Merck)
Izotopi	<sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>51</sup> V, <sup>53</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>69</sup> Ga, <sup>75</sup> As, <sup>82</sup> Se, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>95</sup> Mo, <sup>107</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd, <sup>125</sup> Te, <sup>137</sup> Ba, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>238</sup> U
Unutarnji standard (10 µg/L)	<sup>103</sup> Rh
Kolizijska komora	-

### 3.3. Popis i priprema uzoraka

Ukupno je analizirano šest uzoraka. Svi uzorci sušenog manga komercijalno su dostupni na hrvatskom tržištu. Kupljene su četiri vrećice sušenog manga različitih proizvođača (uzorci M1–M4). Zemlje uzgoja kupljenih uzoraka su Burkina Faso i Gana. Kupljen je i jedan svježi mango podrijetlom iz Brazila. Svježem mangu je odstranjena kora, nakon čega su i mango (SM) i kora (K) stavljeni u sušionik na sušenje (24 h, 60 °C) te su oba uzorka analizirana. Popis uzoraka i njihove oznake koje će se koristiti u nastavku dane su tablici 6.

Tablica 6. Popis i oznake uzoraka.

UZORAK	OZNAKA
Sušeni mango 1	M1
Sušeni mango 2	M2
Sušeni mango 3	M3
Sušeni mango 4	M4
Svježi mango (naknadno osušen)	SM
Kora svježeg manga (naknadno osušena)	K

Svi su uzorci narezani na sitne komade i sušeni u sušioniku pri temperaturi od 60 °C u vremenskom periodu od 24 h. Uzorci su vagani prije i poslije sušenja, te su pripadne mase i postotak izgubljene mase (udio vlage) dane u tablici 7.

Tablica 7. Mase uzoraka prije i poslije sušenja, te postotak mase koji je izgubljen nakon sušenja.

UZORAK	MASA PRIJE SUŠENJA/g	MASA NAKON SUŠENJA/g	POSTOTAK IZGUBLJENE MASE
M1	19,830	16,398	17,31 %
M2	26,620	22,588	15,15 %
M3	23,958	20,425	14,75 %
M4	30,106	25,589	15,00 %
SM	36,518	5,441	85,10 %
K	10,094	2,272	77,49 %

Suhi uzorci su usitnjeni u tarioniku kako bi bili spremni za sljedeći korak koji uključuje mikrovalno potpomognuto razaranje.

### 3.4. Postupak mikrovalno potpomognutog razaranja uzoraka sušenog manga

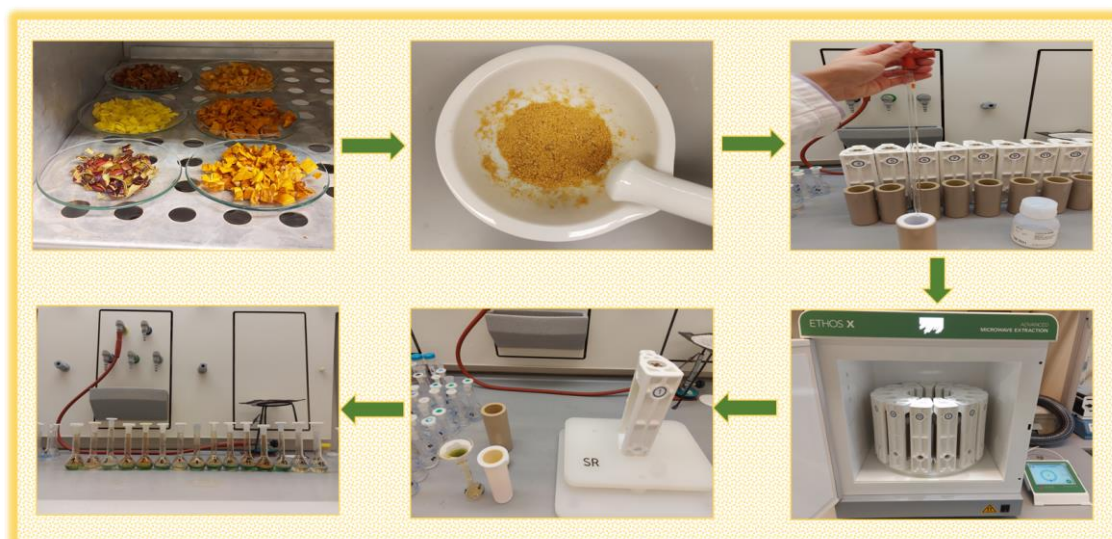
Izvagano je oko 200 mg svakog uzorka. Svi uzorci su izvagani dva puta, te je kasnije za sve račune uvijek uzimana srednja vrijednost te dvije odvage uzorka. Uzorci su prebačeni u teflonske PTFE posude za mikrovalno potpomognuto razaranje. Posude su se prije svakog postupka razaranja očišćene s HNO<sub>3</sub> ( $w = 2\%$ ). Razaranje se provodilo u četiri serije s različitim

volumnim omjerima dušične kiseline i vodikovog peroksida kako bi došli do optimalnih uvjeta razaranja. Za svaku seriju pripravljene su slijepe probe na isti način kao i uzorci, te su se razarale zajedno s uzorcima. Serije su obuhvaćale različite smjese reagensa i njihovih volumena (tablica 8).

Tablica 8. Uvjeti mikrovalno potpomognute razgradnje uzoraka sušenog manga.

Naziv serije za razgradnju	Oznaka	Uvjeti razgradnje
Seriya 1	S1	6 mL HNO <sub>3</sub> konc.
Seriya 2	S2	6 mL razr. HNO <sub>3</sub> (50 v/v)
Seriya 3	S3	6 mL HNO <sub>3</sub> konc. + 3 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Seriya 4	S4	6 mL razr. HNO <sub>3</sub> (50 v/v) + 3 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Sljedeći korak nakon razaranja bila je filtracija kako bi se dobila bistra otopina. Filtracija se vršila preko lijevka u kojem se nalazio filter papir. Otopine su prebačene u odmjerne tikvice od 25 mL i nadopunjene ultračistom vodom do oznake. Tikvice su pohranjene na suho i tamno mjesto do analize. Postupak pripreve uzoraka za mikrovalno potpomognuto razaranje i postupak nakon razaranja dani su na slici 9.



SLIKA 9. Postupak pripreme uzoraka za analizu.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Elementna analiza sušenog manga metodom ICP-MS

U okviru ovog rada provedena je elementna analiza uzoraka sušenog manga metodom ICP-MS nakon mikrovalno potpomognutog razaranja sa smjesom dušične kiseline i vodikovog peroksida. Prije analize provedena je optimizacija postupka mikrovalno potpomognutog razaranja i provjerena je točnost metode ICP-MS pomoću referentnog materijala. Elementni sadržaj uzoraka je izmjeren metodom ICP-MS, a rezultati analize za masene udjele pojedinih elemenata u mangu su uspoređeni i analizirani statističkim metodama. Mjerna metoda korištena za multielementnu analizu u potpunosti je validirana u prethodnom istraživanju,<sup>64</sup> a u okviru ovog diplomskog rada provjereni su najvažniji parametri metode kao što su točnost i preciznost pomoću analitičkog povrata iz CRM (eng. *Certified Reference Materials*, CRM). Budući da je matrica uzoraka iz prethodnog rada slična uzorcima manga, detekcijske granice iz prethodnog rada preuzete su kao okvirne vrijednosti ( $LOD = 0,001 - 0,02 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Koeficijent korelacije za sve kalibracije iznosio je najmanje 0,998, a preciznost izražena kao RSD < od 11%.

#### 4.1.1. Točnost metode

Prije multielementne analize manga provjerena je točnost metode ICP-MS korištene u okviru ovog diplomskog rada. Za procjenu točnosti korišteni su certificirani referentni materijali.<sup>65</sup> Za uzorake sušenog manga, certificirani referentni materijal ne postoji, pa su korišteni referentni materijali lišće breskve i lišće rajčice (NIST SRM 1547 – *Peach leaves* i NIST SRM 1573a – *Tomato Leaves*) jer su sličnog biljnog podrijetla i teksture, a certificirane vrijednosti su im za elementni sastav kakav je pretpostavljen za sušeni mango.<sup>66,67</sup>

Provedena je elementna analiza navedenih CRM nakon mikrovalno potpomognutog razaranja sa smjesom reagensa S3 (6 mL HNO<sub>3</sub> konc. + 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Nakon toga su dobivene vrijednosti uspoređene s certificiranim vrijednostima za pojedine elemente i izračunat je analitički povrat što je prikazano u tablici 9.



Tablica 9. Maseni udjeli i analitički povrat elemenata dobiveni elementnom analizom CRM nakon mikrovalno potpomognutog razaranja sa 6 mL HNO<sub>3</sub> konc. + 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i certificirane referentne vrijednosti.<sup>66,67</sup>

Element	w / mg kg <sup>-1</sup>					
	Rezultati	SRM 1547	analitički povrat / %	Rezultati	SRM 1573a	analitički povrat/%
Li	0,084	-	/	0,366	-	/
Be	0,016	-	/	0,017	-	/
Na	25,3	23,8 ± 1,6	106%	150,4	136,1 ± 3,7	110%
Mg	4168	4320 ± 150	96%	11408	12000	95%
Al	258,2	248,9 ± 6,5	104%	640,8	598,4 ± 7,1	107%
K	23241	24330 ± 380	95%	23100	26760 ± 480	86%
Ca	16100	15590 ± 160	103%	51014	50450 ± 550	101%
V	0,298	0,367 ± 0,038	81%	0,704	0,835 ± 0,034	84%
Cr	1,1	1	110%	2,120	1,988 ± 0,034	107%
Mn	95,3	97,8 ± 1,8	97%	240,3	246,3 ± 7,1	97%
Fe	213,6	219,8 ± 6,8	97%	377,9	367,5 ± 4,3	103%
Co	0,1	0,07	143%	0,5932	0,5773 ± 0,0071	103%
Ni	0,867	0,689 ± 0,095	126%	1,201	1,582 ± 0,041	76%
Cu	3,54	3,75 ± 0,37	94%	4,62	4,70 ± 0,14	98%
Zn	16,89	17,97 ± 0,53	94%	31,83	30,94 ± 0,55	103%
Ga	3,32	-	/	4,40	-	/
As	0,073	0,062 ± 0,014	118%	0,1290	0,1126 ± 0,0024	114%
Se	0,201	0,120 ± 0,017	167%	0,0840	0,0543 ± 0,0020	155%
Rb	18,730	19,65 ± 0,089	95%	15,41	14,83 ± 0,31	104%
Sr	48,4	53,0 ± 5,0	91%	93	85	110%
Mo	0,0681	0,0603 ± 0,0068	113%	0,42	0,46	91%
Ag	1,16	-	/	0,020	0,017	118%
Cd	0,0250	0,0261 ± 0,0022	96%	1,488	1,517 ± 0,027	98%
Te	1,5×10 <sup>-3</sup>	-	/	0,001	-	/
Ba	110,8	123,7 ± 5,5	90%	26,78	-	/
Tl	0,061	-	/	0,063	-	/
Pb	1,010	0,869 ± 0,018	116%	1,123	-	/
Bi	0,067	-	/	0,012	-	/

Točnost metode se određuje usporedbom izmjerenih masenih udjela elemenata u CRM s certificiranim vrijednostima navedenim u CRM. Često se kao pokazatelj točnosti uzima analitički povrat (eng. *recovery*) koji se izražava u postotcima, a označava omjer izmjerene vrijednosti i certificirane vrijednosti. Prihvatljivi raspon za analitički povrat je unutar 70-120% teorijske vrijednosti.<sup>68</sup> Za pojedine elemente nije bilo moguće izračunati analitički povrat

budući da nisu sadržani u CRM. Za većinu određivanih elemenata metoda je pouzdana, osim za selenij čija vrijednost jako odskače iznad granica prihvatljivih vrijednosti. Ovaj problem može se riješiti provjerom kalibracije instrumenta, postupaka pripreme uzorka ili uklanjanjem potencijalnih izvora smetnji.

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 9 može se zaključiti da metoda mikrovalno potpomognutog razaranja uzorka smjesom reagensa S3 (6 mL HNO<sub>3</sub> konc. + 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) daje valjane rezultate analize za većinu elemenata, te je potvrđena točnost metode prihvatljiva za rutinsku multielementnu analizu uzorka sušenog manga.

#### *4.1.2. Optimizacija postupka mikrovalno potpomognute razgradnje uzorka sušenog manga*

Optimiziranje postupka mikrovalno potpomognutog razaranja ključno je prije analize metodom ICP-MS. Pravilna optimizacija osigurava da je uzorak učinkovito pripremljen za instrumentnu analizu, što dovodi do točnih i pouzdanih rezultata. Treba odabrati odgovarajuće reagense na temelju prirode uzorka i elemenata od interesa, te optimizirati koncentracije i relativne udjele reagensa jer oni mogu značajno utjecati na učinkovitost razaranja i brzinu postupka. Kao reagensi korišteni su koncentrirana dušična kiselina, smjesa koncentrirane dušične kiseline i vodikovog peroksida, razrijeđena dušična kiselina, te smjesa razrijeđene dušične kiseline i vodikovog peroksida. Razaranje je provedeno u četiri serije prema uvjetima koji se nalaze u tablici 8 (eksperimentalni dio 3.4). Maseni udjeli pojedinih elemenata u uzorku sušenog manga nakon različitih uvjeta razaranja dani su u tablici 10. Navedeni podatci odnose se na uzorak sušenog manga M1 na kojem je provedena optimizacija postupka razaranja prije elementne analize metodom ICP-MS.

Tablica 10. Maseni udjeli elemenata nakon mikrovalno potpomognutog razaranja uzorka sušenog manga M1 pri različitim uvjetima razaranja (S1 – S4).

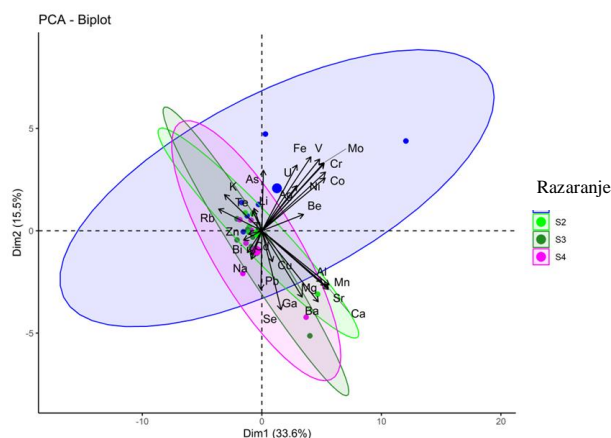
SUŠENI MANGO M1				
Element	$w / \text{mg kg}^{-1}$			
	Serije razaranja			
	S1	S2	S3	S4
Li	0,053	0,006	0,013	<LOD
Be	<LOD	<LOD	0,001	0,001
Na	53,4	37,0	76,8	<LOD
Mg	588,4	628,1	638,8	619,8
Al	<LOD	2,85	4,96	<LOD
K	9711	10387	10699	10347
Ca	227	310	251	222
V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	9,13	9,60	8,01	7,98
Fe	3,08	2,29	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	<LOD	0,113	<LOD	<LOD
Cu	3,74	4,91	4,73	4,94
Zn	5,72	10,9	6,92	2,68
Ga	0,019	0,025	0,027	0,045
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	<LOD	<LOD	<LOD	0,081
Rb	33,0	35,5	36,6	35,1
Sr	0,718	0,804	0,828	0,764
Mo	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ag	2,025	0,257	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	<LOD	0,0007	<LOD
Te	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	0,741	1,085	1,082	0,740
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	0,0003
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bi	<LOD	<LOD	0,454	1,44
U	<LOD	<LOD	0,0006	0,003

Kako bi utvrdili u kojoj mjeri se uvjeti razaranja S1 - S4 razlikuju korišten je Studentov test koji se koristi za usporedbu srednjih vrijednosti dviju skupina kako bi se utvrdilo postoji li statistički značajna razlika među njima. Postoje dvije hipoteze: nulta hipoteza ( $H_0$ ) obično kaže da nema značajne razlike između dvije skupine, dok alternativna hipoteza ( $H_a$ ) sugerira da postoji značajna razlika. Prilikom korištenja testa treba se odabrati razina značajnosti ( $\alpha$ ), ona se odabire kako bi se odredilo što predstavlja statistički značajan rezultat. U ovom slučaju

odabrana je razina značajnosti 0,01 što znači da se prihvaća 1% mogućnosti za pogrešku tipa I, što je pogreška odbacivanja nulte hipoteze kada je ona zapravo istinita. Odabirom razine značajnosti od 0,01 postavlja se vrlo strog kriterij za statističku značajnost. P-vrijednost je mjera dokaza protiv nulte hipoteze. Ako je P-vrijednost dobivena testom manja ili jednaka odabranoj razini značajnosti ( $\alpha$ ), u ovom slučaju 0,01, odbacujemo nultu hipotezu. Ako je P-vrijednost veća od 0,01, nulta hipoteza se prihvaća.<sup>69</sup>

Studentov test proveden je za sljedeće kombinacije razaranja: S1 i S2, S2 i S3, S3 i S4, S1 i S4, te S1 i S3, te S2 i S4, kako bi se utvrdio da li postoji značajna razlika među njima. Za provjeru odabran je test za dva uzorka pod pretpostavkom jednakih varijanci (homogenost varijanci), s hipotetskom razlikom srednjih vrijednosti jednakom nula i razinom značajnosti 0,01. Na temelju provedenog Studentovog testa može se zaključiti kako se samo razaranje S1 razlikuje od ostalih provedenih postupaka koji se međusobno ne razlikuju previše (S2-S4).

Za provjeru optimizacije razaranja koristi se još jedan način utvrđivanja postoje li značajnije razlike u dobivenim rezultatima masenih udjela pojedinih elemenata s obzirom na vrstu razaranja. Korištena je kemometrijska metoda - analiza glavnih komponenti (PCA). Tumačenje rezultata obuhvaća analizu rezultata glavnih komponenti kako bi se identificirali obrasci ili razlike između različitih serija razaranja. Vizualizacija uključuje iscrtavanje točaka koje odgovaraju podacima u prostoru smanjene dimenzionalnosti definiranom odabranim glavnim komponentama. Svaka točka predstavlja uzorak, a dijagram omogućuje vizualizaciju sličnosti ili razlika između serija razaranja. Rezultati PCA analize dani su na slici 10, a na temelju tih rezultata može se zaključiti o varijabilnosti vrijednosti masenih udjela elemenata i postoje li vidljivi obrasci ili razlike između različitih serija razaranja.



SLIKA 10. Rezultati PCA analize.

Vektori predstavljaju glavne komponente (kemijski elementi) dobivene dekompozicijom matrice kovarijance na svojstvene vrijednosti. Svaki vektor pokazuje u smjeru najveće varijance u podacima. Prvi vektor (PC1) pokazuje u smjeru najveće varijance, drugi vektor (PC2) u smjeru druge najveće varijance, i tako dalje. Varijable (maseni udio elementa) koje snažno pridonose glavnoj komponenti imat će veće točke i bliže će se poravnati sa smjerom odgovarajućeg vektora. Na temelju rezultata na slici 10 može se zaključiti kako se razaranje S1 značajno razlikuje od ostalih iz serija S2-S4 koje se pak značajno ne razlikuju jedna od druge.

Krugovi oko ishodišta predstavljaju „doprinos“ ili „važnost“ svake varijable (maseni udio elementa) glavnim komponentama (kemijski elementi). Što je krug veći, to je ta varijabla utjecajnije u određivanju smjera i veličine vektora glavne komponente. Ako je varijabla blizu ruba kruga, značajno doprinosi odgovarajućoj glavnoj komponenti. Ako je bliže središtu, njen doprinos je manje značajan. Točke koje su daleko od glavnog klastera mogu predstavljati uzorke s jedinstvenim sastavom elemenata kao što su to točke prikazane na slici 10 za razaranje uzorka manga iz serije S1. Udaljenost između točaka odražava sličnost ili različitost između uzoraka. Točke koje su blizu jedna drugoj slične su po svom sastavu, dok su točke koje su udaljene različite. Položaj svake točke duž vektora glavnih komponenti predstavlja projekciju izvornih podataka na prostor smanjene dimenzije definiran glavnim komponentama.

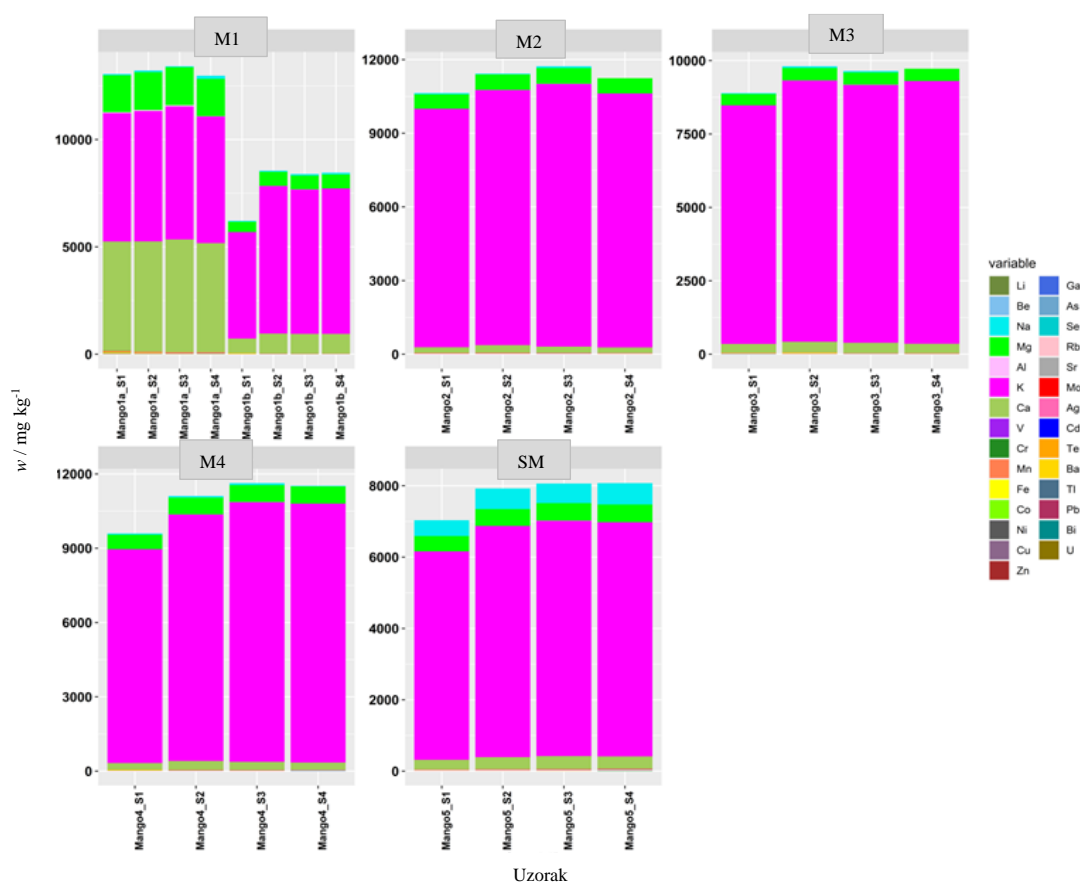
U seriji S1 postoje tri elementa koji odskaku. Dvije plave točke su bliže rubovima plavog kruga što bi značilo da ti uzorci značajno doprinose odgovarajućim glavnim komponentama, u ovom slučaju arsenu i niklu, odnosno da imaju drugačiji elementni sastav u usporedbi sa drugim uzorcima. Maseni udio nikla i arsena u dva uzorka iz serije S1 je dosta veći nego u ostalim uzorcima iz serije S1. Malo veća plava točka bliže je poravnata sa smjerom odgovarajućeg vektora (uranij) i također snažno pridonosi glavnoj komponenti, provjerom masenih udjela elemenata u uzorcima iz serije S1 uočeno je da jedan uzorak ima puno veći maseni udio uranija naspram ostalih uzoraka. Ostale plave točke, koje odgovaraju uzorcima čiji su maseni udjeli dobiveni nakon razaranja serijom S1, su blizu jedna drugoj što znači da su uzorci slični po svom sastavu. Analogno vrijedi i za ostale serije S2, S3 i S4. U seriji S2 postoji uzorak s većom količinom Mg, te on značajnije odstupa. U seriji S3 postoji uzorak u kojem je maseni udio Ga znatno odskake nego u ostalim uzorcima. U seriji S4 uočeno je da pojedini uzorci imaju veći udio Na i Ga nego ostali uzorci.

PCA dijagram vizualno predstavlja odnose, sličnosti i razlike u našem skupu podataka na temelju glavnih komponenti. Na temelju dobivenih rezultata može se utvrditi da postoji

značajna razlika između razaranja S1 i razaranja S2, S3 i S4, između kojih ne postoje značajne razlike. Zbog navedenog, serija S1 (HNO<sub>3</sub> konc.) nije uzeta u obzir kod biranja optimalne kombinacije reagensa za razaranja uzoraka sušenog manga. Budući da se utvrdilo da je najbolja kvaliteta uzorka i brzo postizanje bistre otopine s najmanje taloga postignuto u seriji 3 (6 mL HNO<sub>3</sub> konc. + 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), u nastavku je korišten taj postupak razaranja prije elementne analize metodom ICP-MS.

#### 4.1. Elementna analiza uzoraka sušenog manga

Provedena je elementna analiza komercijalno dostupnih uzoraka sušenog manga M1-M4, te osušenog svježeg manga (SM) i njegove kore (K). Određeno je ukupno 29 elemenata. Na slici 11 dana je raspodjela svih elemenata koji su se određivali u uzorcima sušenog manga M1-M4, te SM. Prikazani su udjeli elemenata u uzorcima koji su dobiveni različitim serijama razaranja S1-S4. Posebno se razmatrala kora svježeg manga koja je uspoređena sa mezokarpom. U nastavku su odvojeno razmatrani udjeli makroelemenata, mikroelemenata, elemenata u tragovima bez fiziološke uloge, te toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata u svim uzorcima.



SLIKA 11. Udio elemenata u uzorcima sušenog manga M1-M4, te uzorku SM.

#### 4.1.1. Sadržaj makroelemenata u uzorcima sušenog manga

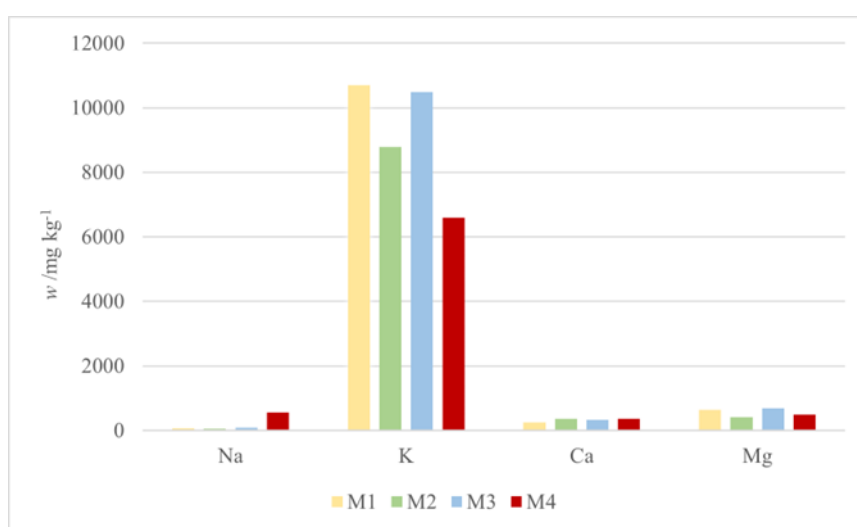
U literaturnom dijelu navedena je važnost i uloga makroelemenata u ljudskom organizmu. Cilj je bio istražiti i usporediti različite komercijalno dostupne uzorke sušenog manga, kako bi uočili eventualne razlike u količini makroelemenata.

Nakon mikrovalno potpomognutog razaranja (uvjeti serije 3) provedena je analiza spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu. Dobivene su maseni udjeli od kojih je oduzeta slijepa proba, te su naposljetku korigirane za odvage i volumen kako bi dobili masene udjele u  $\text{mg kg}^{-1}$ . Udio makroelemenata u uzorcima dan je u tablici 11.

Tablica 11. Udio makroelemenata u uzorcima sušenog mezokarpa manga i kore.

Element	Uzorci					
	$w / \text{mg kg}^{-1}$					
	M1	M2	M3	M4	SM	K
Na	76,7	48,1	81,8	551	70,2	40,9
K	10699	8781	10484	6600	6722	6194
Ca	251	354	328	360	921	5245
Mg	639	418	682	486	646	1771

Radi bolje preglednosti, vrijednosti masenih udjela elemenata za uzorke M1-M4 prikazane su u grafičkom obliku na slici 12.



SLIKA 12. Raspodjela makroelemenata u uzorcima sušenog manga M1-M4.

Najzastupljeniji element u komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga (M1-M4) je kalij i to u rasponu 6600-10699 mg kg<sup>-1</sup> (slika 12). Sljedeći po zastupljenosti je magnezij u rasponu 418-639 mg kg<sup>-1</sup>, slijedi Ca s rasponom 251 - 360 mg kg<sup>-1</sup>, te natrij u rasponu 48,1-551 mg kg<sup>-1</sup>. Uočena je velika razlika u udjelu Na koji se nalazi u uzorku M4 u usporedbi sa drugim uzorcima. Neki proizvođači dodaju sol sušenom mangu i drugom suhom voću kao pojačivač okusa ili konzervans. Sol ne samo da poboljšava okus, već djeluje i kao konzervans za produljenje roka trajanja proizvoda.<sup>70</sup> Korištenje soli ili otopina koje sadrže natrij u postupku obrade i konzerviranja može povećati sadržaj natrija, što bi objasnilo njegov vrlo visoki udio u uzorku manga M4. U tablici 12 dani su maseni udjeli makroelemenata u 40 g uzorka sušenog manga jer se ta količina smatra preporučenom jednom porcijom.<sup>71</sup>

Tablica 12. Maseni udjeli makroelemenata u jednoj porciji sušenog manga.

Uzorci	Udio elementa (mg) u 40 g uzorka			
	Na	K	Ca	Mg
M1	3,07	428	10,04	25,5
M2	1,92	351,2	14,1	16,7
M3	3,27	419,4	13,1	27,3
M4	22,03	264	14,4	19,4

U literaturnom uvodu u tablici 3. dane su vrijednosti za RDA/AI za pojedine makroelemente (Ca -1000 mg/dan; K -2600,3400 mg/dan; Mg - 320,420 mg/dan; Na - 1500 mg/dan). Dobiveni maseni udjeli elemenata iz uzoraka sušenog manga uspoređeni su sa RDA/AI.<sup>41</sup> Izračunat je postotak u kojem jedna porcija (40 g) svakog uzorka komercijalno dostupnog sušenog manga može opskrbiti esencijalnim makronutrijentima što je vidljivo u tablici 13.



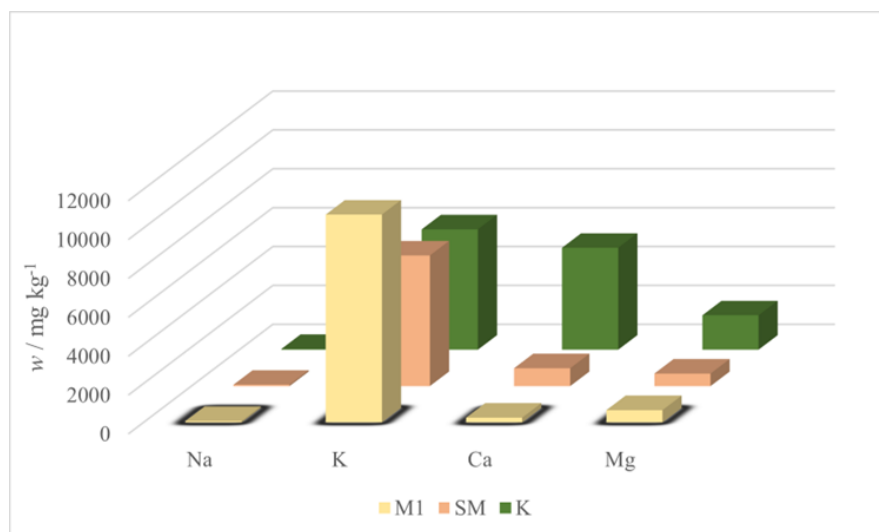
Tablica 13. Usporedba masenih udjela elemenata u 40 g sušenog manga s vrijednostima RDA/AI.

Elementi	Udio elementa (mg) u 40 g uzorka / RDA ili AI			
	M1	M2	M3	M4
Na	0,20% (M i Ž)	0,13% (M i Ž)	0,22% (M i Ž)	1,5% (M i Ž)
K	16,5% (Ž)	13,5% (Ž)	16,1% (Ž)	10,2% (Ž)
	12,6% (M)	10,3% (M)	12,3% (M)	7,8% (M)
Ca	1,0% (M i Ž)	1,4% (M i Ž)	1,3% (M i Ž)	1,4% (M i Ž)
Mg	8,0% (Ž)	5,2% (Ž)	8,5% (Ž)	6,1% (Ž)
	6,1% (M)	4,0% (M)	6,5% (M)	4,6% (M)

\*Ž-ženska osoba \*M-muška osoba

Iz prikaznih rezultata možemo zaključiti da konzumiranjem uzorka sušenog manga M1 ženske osobe će zadovoljiti 16,5% preporučenog dnevnog unosa kalija, 8,0% preporučenog dnevnog unosa magnezija, 0,20% preporučenog dnevnog unosa natrija, te 1,0% preporučenog dnevnog unosa kalcija. Analogno vrijedi i za muške osobe, kao i za sve uzorke. Odabir uzorka sušenog manga koji će se konzumirati ovisit će o tome na unos kojeg makronutrijenta ciljamo unijeti u organizam. U slučaju da je bitan unos magnezija, odabrat će se uzorak M3, ako se zna da osoba boluje od hipernatrijemije (povišena razina natrija u krvi) ne preporuča se konzumacija uzorka M4.

Što se tiče usporedbe komercijalno dostupnih uzoraka sušenog manga M1, M2, M3 i M4, možemo zaključiti da nema prevelike razlike u količini makronutrijenata, osim u količini Na u uzorku M4 koja bitno odskaače u odnosu na ostale uzorke sušenog manga. Analiziran je i svježi mango koji je naknadno osušen (uzorak SM), te njegova kora (uzorak K). Kora manga, kao i mnoge kore voća, sadrži niz hranjivih tvari i bioaktivnih spojeva. U istraživanju su Czech i sur. odredili da je u kori citrusa sadržaj minerala daleko premašio njihov udio u mezokarpu.<sup>72</sup> Iako kora manga sadrži razne nutrijente obično se ne konzumira kao samostalna hrana zbog svoje tvrde teksture i gorkog okusa. Međutim, neke kulinarske tradicije (indijska kuhinja i kuhinje jugoistočne Azije) koriste koru manga u pripremi jela. Vrijednosti masenih udjela elemenata za osušeni svježi mango (SM), te njegovu koru (K) uspoređeni su sa jednim komercijalno dostupnim uzorkom sušenog manga (M1) na slici 13.



Slika 13. Usporedba masenih udjela makroelemenata u uzorcima SM, K i M1.

Uzorak SM ima slične vrijednosti masenih udjela natrija ( $70,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i magnezija ( $646 \text{ mg kg}^{-1}$ ) kao i komercijalno dostupni uzorci sušenog manga (M1-M4), udio kalija je nešto manji ( $6722 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok je udio kalcija daleko veći ( $921 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Udio pojedinih elemenata u mangu ovisi o specifičnoj sorti manga, tlu na kojem je uzgojen, te stupanju zrelosti u trenutku branja.<sup>73</sup> Komercijalno dostupan sušeni mango može biti podvrgnut koracima obrade koji npr. smanjuju sadržaj kalcija. Proces sušenja koji koriste komercijalni proizvođači može utjecati na sadržaj nutrijenata. Neki komercijalni procesi mogu uključivati blanširanje ili druge postupke koji mogu smanjiti udio kalcija, također u proizvodnji se često dodaju aditivi (zaslađivači, sumporov dioksid) ili konzervansi koji utječu na razinu pojedinih elemenata.

Kora osušenog manga, s druge strane, ima najniži udio natrija ( $40,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i kalija ( $6194 \text{ mg kg}^{-1}$ ) od svih uzoraka. Udio kalcija ( $5245 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i magnezija ( $6194 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je daleko veći nego u drugim uzorcima. Količina kalcija u kori osušenog manga je skoro 21 puta veća nego u komercijalno dostupnom uzorku M1, te oko 6 puta veća nego u uzorku svježeg manga od kojeg analizirana kora potječe. Udio magnezija je skoro tri puta veći nego u uzorku SM i uzorku M1. Postoji više mogućih razloga ovako visokih udjela makroelemenata u osušenoj kori manga. Kora voću služi kao zaštitni sloj, pomažući u obrani od vanjskih prijetnji kao što su nametnici ili različiti okolišni stresori. Ova zaštitna funkcija može uključivati nakupljanje određenih spojeva, uključujući i različite elemente koji služe kao barijera. Kora sadrži strukturne komponente poput vlakana i staničnih stijenki, koje mogu sadržavati elemente kao

dio svog sastava, što također može pridonijeti većem sadržaju minerala u kori u usporedbi s mekšim mezokarpom. Veće koncentracije elemenata u vanjskom sloju voća mogu biti i rezultat fizioloških procesa te regulacije unosa vode i hranjivih tvari iz okoliša jer se minerali transportiraju i talože u različitim dijelovima ploda tijekom rasta. Moguće i da je došlo do kontaminacije uzorka jer kora nije bila zaštićena prilikom transporta ili na neki drugi način.<sup>74</sup>

Rezultata za elementnu analizu sušenog manga u literaturnim izvorima nema, ali postoji istraživanje u kojem su Monro i sur. analizirali udio makroelemenata u svježem mangu.<sup>75</sup> U tablici 14 dani su maseni udjeli Na, K, Ca i Mg u svježem mangu, te su uspoređeni s masenim udjelima istih elemenata u osušenom svježem mangu (uzorak SM), te jednim komercijalno dostupnim uzorkom sušenog manga (M1).

Tablica 14. Usporedba količine makroelemenata u svježem mangu<sup>75</sup>, osušenom svježem mangu i komercijalno dostupnom osušenom mangu.

Element	w / mg kg <sup>-1</sup>		
	Svježi mango	Uzorak SM	Uzorak M1
Na	13	70,2	76,8
K	1080	6722	10699
Ca	160	921	251
Mg	100	646	639

Iz navedenih podataka vidljivo je da je udio makroelemenata u komercijalno dostupnom sušenom mangu, te osušenom svježem mangu puno veći nego u svježem, što je i očekivano. Bennett i sur. su proveli istraživanje u kojem su uspoređivali sušeno i svježe voće dostupno na australskom tržištu. Utvrdili su da su minerali koncentriraniji 3-5 puta u sušenom voću u usporedbi s njihovim srodnim oblicima svježeg voća.<sup>76</sup> Navedeni rezultati u skladu su onim što je dobiveno u našem istraživanju. U osušenom svježem mangu udio svakog makroelemenata je oko 5-6 puta veći nego u svježem.

Možemo zaključiti da konzumacijom sušenog manga u organizam možemo unijeti puno veću količinu esencijalnih makroelemenata, nego konzumacijom svježeg manga.

#### 4.1.2. Sadržaj mikroelemenata i elemenata u tragovima u uzorcima sušenog manga

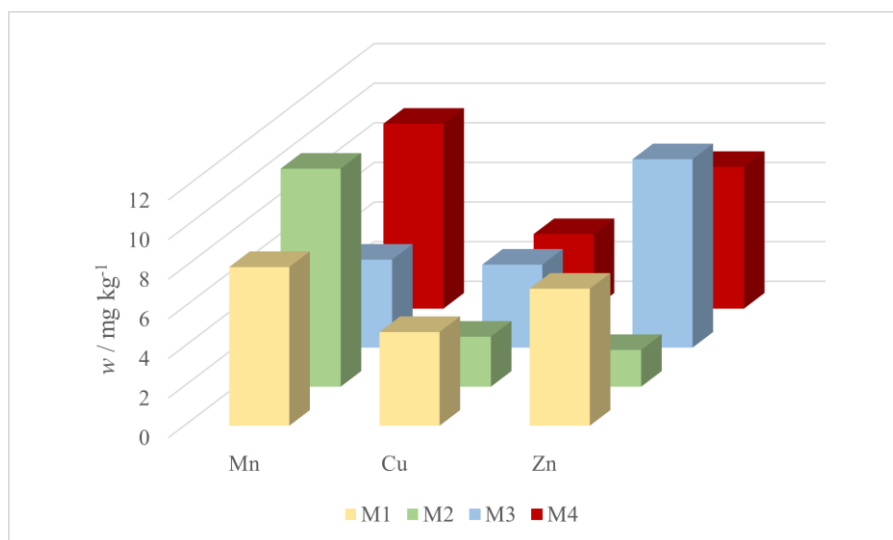
Mikroelementi ili elementi u tragovima su nam potrebni u vrlo malim količinama. Prilikom analize podataka elementi u tragovima podijeljeni su u tri skupine: mikroelementi, oni koje za sada nemaju poznatu fiziološku ulogu, te oni koji su potencijalno toksični za organizam. Cilj je bio odrediti masene udjele mikroelemenata u uzorcima sušenog manga kako bi provjerili

količinu esencijalnih mikroelemenata, ali i potencijalno postojanje otrovnih elemenata. Mikroelementi obuhvaćaju niz elemenata, a u sušenom mangu su određeni sljedeći: Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se i Mo (mikroelementi); Ni, V, Li, Co, Ba, Rb, Sr, Bi i Te (elementi u tragovima bez poznate fiziološke uloge); Al, Tl, Be, Ag, Ga, As, Cd, Pb i U (toksični i potencijalno toksični elementi). Njihovi maseni udjeli u uzorcima dani su u tablici 15.

Tablica 15. Udio mikroelemenata i elemenata u tragovima u uzorcima sušenog munga i kore.

Element	w / mg kg <sup>-1</sup>					
	M1	M2	M3	M4	SM	K
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	8,01	11,0	4,44	9,33	10,3	57,7
Fe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	4,73	2,52	4,19	3,76	4,16	3,88
Zn	6,92	1,85	9,51	7,15	2,84	3,65
Se	<LOD	<LOD	0,020	0,020	<LOD	0,256
Mo	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Li	0,013	<LOD	0,050	<LOD	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ga	0,027	0,083	0,045	0,121	0,047	0,196
Rb	36,6	16,3	23,3	33,0	4,41	4,20
Sr	0,828	2,25	1,25	2,39	4,70	22,6
Bi	0,454	0,062	1,22	<LOD	0,576	0,571
Te	<LOD	<LOD	<LOD	2x10 <sup>-5</sup>	<LOD	6,50x10 <sup>-6</sup>
Al	4,96	8,28	7,49	6,19	6,28	61,8
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Be	0,001	<LOD	<LOD	0,006	<LOD	<LOD
Ag	<LOD	0,077	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	1,08	3,31	1,64	5,17	2,02	7,55
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cd	0,0008	<LOD	0,042	0,0017	0,0036	0,0059
Pb	<LOD	<LOD	0,058	<LOD	0,0039	0,056
U	0,001	<LOD	0,002	<LOD	0,001	0,002

Od navedenih, esencijalnim mikroelementima se smatraju: Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se i Mo. Na slici 14 prikazani su udjeli esencijalnih mikroelemenata (koji su bili u detekcijskim granicama) u komercijalno dostupnim uzorcima sušenog munga M1-M4.



SLIKA 14. Raspodjela esencijalnih mikroelemenata u uzorcima sušenog manga M1-M4.

Isto kao i kod makroelemenata, posebno će se promatrati uzorci sušenog manga M1-M4, a posebno SM i K. Krom, željezo i molibden su u svim uzorcima ispod detekcijskih granica (<LOD) koje su određeni u prethodnom istraživanju.<sup>64</sup> Selenij je ispod detekcijskih granica za uzorke M1 i M2, dok je njegov maseni udio u uzorcima M3 i M4 jednak (0,020 mg kg<sup>-1</sup>) i vrlo nizak, blizu LOD. Mangan je općenito drugi najzastupljeniji element u uzorcima sušenog manga, a prvi po redu od esencijalnih mikroelemenata. Najveća koncentracija Mn je u uzorku M2 (11,0 mg kg<sup>-1</sup>), zatim slijedi M4 (9,33 mg kg<sup>-1</sup>), M1 (8,01 mg kg<sup>-1</sup>), dok je u uzorku M3 duplo manji udio u odnosu na druge uzorke (4,44 mg kg<sup>-1</sup>). Od esencijalnih mikroelemenata drugi po zastupljenosti je cink. Uzorak M2 jako odskače u vrijednosti masenog udjela za cink (1,85 mg kg<sup>-1</sup>). Ovaj uzorak ima skoro četiri puta manju količinu Zn od uzorka M1 (6,92 mg kg<sup>-1</sup>) i M4 (7,15 mg kg<sup>-1</sup>). Uzorak M3 ima najveću količinu cinka (9,51 mg kg<sup>-1</sup>) koja je pet puta veća od količine cinka u uzorku M2. Posljednji esencijalni mikroelement kojeg pronalazimo u uzorcima sušenog manga je bakar. Svi uzorci imaju relativno slične masene udjele bakra, M1 ima najveći udio bakra (4,73 mg kg<sup>-1</sup>), prati ga uzorak M3 (4,19 mg kg<sup>-1</sup>), M4 (3,76 mg kg<sup>-1</sup>), te uzorak M2 (2,52 mg kg<sup>-1</sup>).

Jednako kao i za makroelemente, postoji preporučeni dnevni unos za esencijalne mikroelemente. U literaturnom uvodu u tablici 4. dane su vrijednosti za RDA/AI za pojedine esencijalne mikroelemente.<sup>41,42</sup> Cr, Fe i Mo su ispod detekcijskih granica tako da nisu uzeti u obzir. Dobiveni maseni udjeli u mg kg<sup>-1</sup> preračunati su u mg za 40 g uzorka jer navedena

količina odgovara preporučenoj porciji, te su uspoređeni sa RDA/AI. Izračunat je postotak u kojem nas jedna porcija (40 g) svakog uzorka komercijalno dostupnog sušenog manga može opskrbiti esencijalnim mikronutrijentima što je vidljivo u tablici 16.

Tablica 16. Usporedba masenih udjela esencijalnih mikroelemenata u 40 g sušenog manga s vrijednostima RDA/AI.

Elementi	Udio elementa (mg) u 40 g uzorka / RDA ili AI			
	M1	M2	M3	M4
Cu	21% (M i Ž)	11,2% (M i Ž)	18,6% (M i Ž)	41,5% (M i Ž)
Mn	17,8% (Ž)	24,5% (Ž)	10,0% (Ž)	20,7% (Ž)
	13,9% (M)	19,1% (M)	7,7% (M)	16,2% (M)
Zn	3,4% (Ž)	0,9% (Ž)	4,7% (Ž)	3,6% (Ž)
	2,5% (M)	0,7% (M)	3,5% (M)	2,6% (M)
Se	/	/	1,3% (M i Ž)	1,5% (M i Ž)

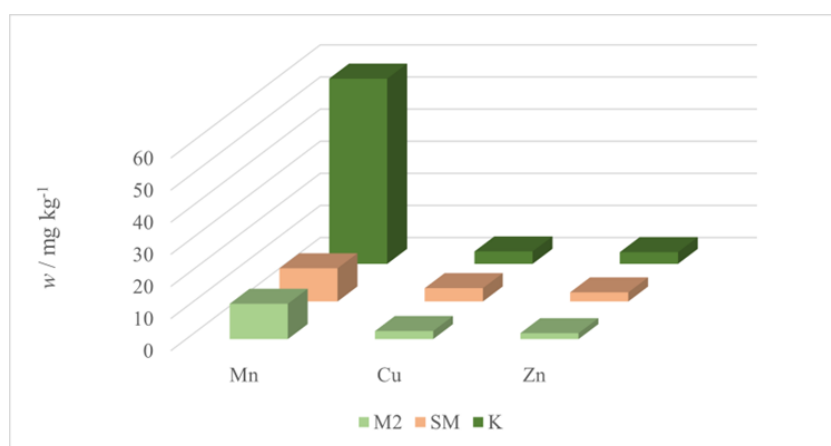
\*Ž-ženska osoba \*M-muška osoba

Konzumiranjem komercijalno dostupnih uzoraka sušenog manga ne možemo zadovoljiti unos esencijalnih minerala Fe, Mo i Cr budući da su ispod detekcijskih granica. Iz prikaznih vrijednosti u tablici 16 možemo zaključiti da konzumiranjem 40 g uzorka sušenog manga M4 ženske i muške osobe mogu zadovoljiti čak 41,5% preporučenog dnevnog unosa bakra, što je značajno. Ako muška osoba odabere uzorak sušenog manga M3 zadovoljiti će 18,6% preporučenog dnevnog unosa Cu, 7,7% preporučenog dnevnog unosa Mn, 3,5% preporučenog dnevnog unosa Zn, te 1,3% preporučenog dnevnog unosa Se. Analogno vrijedi i za ženske osobe, kao i za sve uzorke.

Što se tiče usporedbe komercijalno dostupnih uzoraka sušenog manga M1, M2, M3 i M4, postoje razlike u masenim udjelima za pojedine esencijalne mikroelemente. Uzorak koji će se konzumirati ovisi o vlastitim potrebama. Ono što se može zaključiti je da je sušeni mango odličan izvor bakra.

Osušeni svježi mango i njegova kora imaju relativno slične udjele esencijalnih mikroelemenata kao i komercijalno dostupni uzorci sušenog manga. Krom, željezo i molibden su i u uzorku SM i u uzorku K ispod detekcijskih granica kao i u uzorcima M1-M4. Udio bakra je vrlo sličan u svim uzorcima, te on u uzorku SM iznosi 4,16 mg kg<sup>-1</sup>, a u uzorku K 3,88 mg

kg<sup>-1</sup>. Cink je manje zastupljen nego u komercijalno dostupnim uzorcima (uz iznimku uzorka M2), te njegovi udjeli iznose 2,84 mg kg<sup>-1</sup> u svježem mangu i 3,65 mg kg<sup>-1</sup> u kori. U uzorku SM selenij je ispod detekcijskih granica kao i u uzorcima M1 i M2, dok je u uzorku K pronađena najveća količina Se od svih uzoraka, te ona iznosi 0,256 mg kg<sup>-1</sup>, što je skoro 13 puta više nego u uzorcima M3 i M4. Mangan je najzastupljeniji element i u ova dva uzorka. U uzorku SM udio Mn ne razlikuje se puno od uzoraka M1-M4, ali je nešto veći (10,3 mg kg<sup>-1</sup>), dok je u kori pronađena jako velika količina Mn, čak 57,7 mg kg<sup>-1</sup> što je oko 13 puta više nego u npr. uzorku M3. Radi lakše predodžbe na slici 15 nalazi se usporedba masenih udjela esencijalnih mikroelemenata uzoraka SM i K sa jednim komercijalno dostupnim uzorkom sušenog manga (M2).



SLIKA 15. Usporedba masenih udjela esencijalnih mikroelemenata uzoraka M2, SM i K.

Monro i sur. osim što su analizirali udio makroelemenata u svježem mangu, odredili su i udio sljedećih esencijalnih elemenata u svježem mangu: Cu, Fe, Mn i Zn.<sup>75</sup> U tablici 17 dani su maseni udjeli u svježem mangu, te su uspoređeni sa masenim udjelima istih elemenata u osušenom svježem mangu (uzorak SM), te jednim komercijalno-dostupnim uzorkom suhog manga (M1).

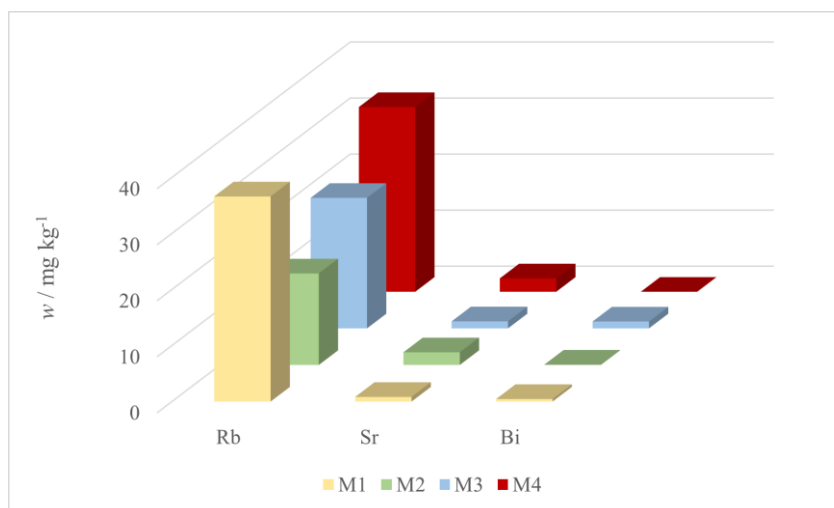
Tablica 17. Usporedba udjela esencijalnih mikroelemenata u svježem mangu, osušenom svježem mangu i suhom mangu (M1).

Element	$w / \text{mg kg}^{-1}$		
	Svježi mango	Uzorak SM	Uzorak M1
Cu	1,9	4,16	2,52
Fe	27,8	<LOD	<LOD
Mn	1,4	10,3	11,0
Zn	1,3	2,84	1,85

Ono što vrijedi za makroelemente, vrijedi i za mikroelemente. Konzumacijom sušenog manga možemo se puno bolje opskrbiti esencijalnim mikroelementima Cu, Mn i Zn, nego konzumacijom svježeg manga. Kao iznimku treba izdvojiti Fe. Svježi mango sadrži određenu količinu željeza, a u svim uzorcima sušenog manga, Fe je ispod detekcijskih granica. Sadržaj željeza u sušenom mangu može varirati ovisno o čimbenicima kao što su sorta manga, proces sušenja i sl.<sup>76</sup> Udio esencijalnih elementa Se, Cr i Mo su ispod detekcijskih granica u uzorcima sušenog manga. Krom i selenij su minerali u tragovima koji se općenito nalaze u manjim količinama u mnogim namirnicama, a njihova prisutnost u mangu može biti ograničena. Kora sušenog manga ima jako veliki udio Mn. U nekim vrstama voća određene hranjive tvari mogu biti više koncentrirane u određenim dijelovima, poput kore. Ako je mangan prirodno prisutan u većim količinama u kori svježeg voća, ta se koncentracija može povećati tijekom procesa sušenja.<sup>26</sup>

U uzorcima sušenog manga nalaze se i elementi u tragovima koji nisu esencijalni, ali nisu ni toksični ako ih nema u prevelikim količinama. U ovu skupinu spadaju: Li, V, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Te i Bi. Na slici 16 može se vidjeti koliki udio u svakom uzorku (M1-M4) ima pojedini od navedenih elemenata u tragovima. Elementi ispod detekcijskih granica nisu prikazani, kao ni oni koji su blizu te granice.





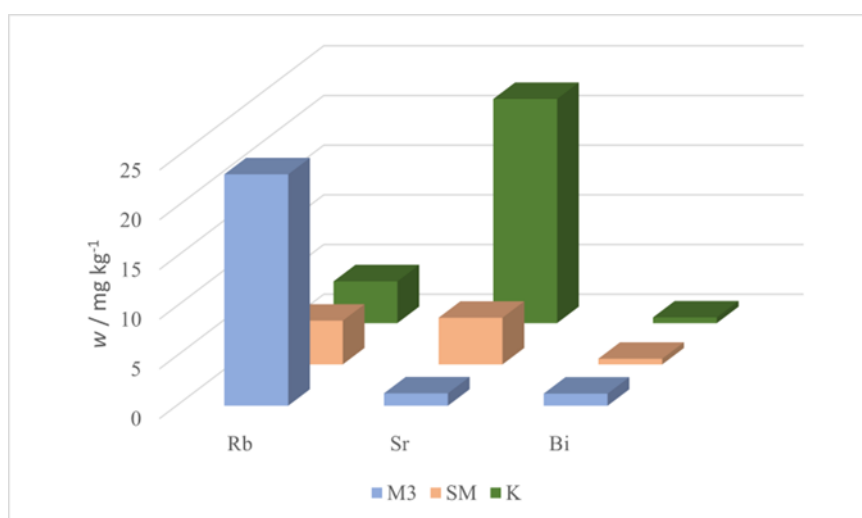
SLIKA 16. Udjeli neesencijalnih elemenata u tragovima u uzorcima sušenog manga.

Ispod detekcijskih granica u svim uzorcima bili su kobalt, nikel i vandij. Daleko najzastupljeniji element u svim komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga je rubidij. On varira u količini ovisno o uzorku. Najviše ga ima u uzorku M1 ( $36,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok ga u uzorku M2 ima gotovo duplo manje ( $16,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), maseni udio rubidija u uzorku M3 iznosi  $23,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , a u uzorku M4  $33,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Rubidij nema poznatu biološku funkciju u ljudskom organizmu, takvi su elementi još i stroncij, galij, litij i telurij. Maseni udio stroncija je u uzorku M2 i M4 gotovo jednak ( $2,25 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $2,40 \text{ mg kg}^{-1}$ ), zatim slijedi uzorak M3 ( $1,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ), pa uzorak M1 ( $0,828 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Nema velikih odstupanja u masenom udjelu galija u uzorcima, nalazi se u rasponu  $0,027\text{-}0,121 \text{ mg kg}^{-1}$ . Udio bizmuta je dosta veći u uzorku M3 u odnosu na druge uzorke ( $1,22 \text{ mg kg}^{-1}$ ), slijedi uzorak M1 ( $0,454 \text{ mg kg}^{-1}$ ), M2 ( $0,062 \text{ mg kg}^{-1}$ ), te naposljetku uzorak M4 u kojem je bizmut bio ispod detekcijskih granica. Za uzorke M2 i M4 je litij ispod granica detekcije, dok ga u uzorcima M1 i M3 pronalazimo u malim količinama ( $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,050 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Za uzorke M1, M2 i M3 telurij je ispod detekcijskih granica, dok je u uzorku M4 prisutan ali u vrlo maloj količini ( $2 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1}$ ).

U komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga nema iznenađujućih ili neočekivanih rezultata što se tiče neesencijalnih elemenata u tragovima. Pronađen je relativno velik udio rubidija. Rubidij je prirodni element koji se nalazi u vrlo niskim koncentracijama u Zemljinoj kori. Može biti prisutan u tlu i vodi, a biljke mogu apsorbirati količine rubidija u tragovima iz tla dok rastu. Koncentracija rubidija u hrani ovisi o čimbenicima kao što su sadržaj rubidija u tlu na kojem se biljke uzgajaju i specifičnoj vrsti hrane.

Navedeni element u tragovima prisutni su u vrlo malim količinama i njihov unos ne smatra se esencijalnim za naš organizam. Ovi elementi obično nisu fokus nutritivne analize ili prehrambenih preporuka. Iz tog razloga nema podataka ili znanstvenih radova s kojima bi se mogli usporediti navedeni rezultati. Ono što se može zaključiti je da je količina ovih elemenata u uzorcima sušenog manga toliko mala da ne postoji mogućnost da imaju ikakav učinak na organizam.

Promatrani su i uzorci SM i K u usporedbi sa uzorcima M1-M4. V, Co i Ni su ispod detekcijskih granica (kao i u svima uzorcima), a Li je također u uzorcima SM i K ispod detekcijskih granica dok u malim količinama ipak postoji u uzorku M1 i M3. U uzorku SM je Ga vrlo sličnog udjela ( $0,047 \text{ mg kg}^{-1}$ ) kao i u uzorcima M1-M4, dok je u uzorku K oko četiri puta veći ( $0,196 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Rb je daleko najzastupljeniji element u uzorcima M1-M4, dok je u uzorcima SM i K čak oko osam puta manji ( $4,41 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $4,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ako uspoređujemo sa uzorkom M1. Udio Sr je s druge strane puno veći, uspoređujući s uzorkom M1, udio Sr je skoro šest puta veći u uzorku SM ( $4,70 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a čak 27 puta veći u uzorku K ( $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Udio bizmuta je gotovo jednak u uzorku SM ( $0,576 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i uzorku K ( $0,571 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Radi lakše predodžbe na slici 17 nalazi se usporedba masenih udjela neesencijalnih mikroelemenata uzoraka SM i K sa jednim komercijalno dostupnim uzorkom sušenog manga (M3). U grafički pregled nisu uključeni elementi koji su bili ispod detekcijskih granica (V, Ni, Co, Li), te oni koji su im blizu.



SLIKA 17. Usporedba masenih udjela neesencijalnih elemenata uzoraka M3, SM i K.

Posljednju skupinu elemenata koji su se analizirali čine potencijalno toksični i toksični elementi u tragovima. Postoje elementi koji su u svom elementarnom stanju toksični, dok drugi čine spojeve koji su otrovni. U skupinu toksičnih elemenata koji su otrovni u svom elementarnom obliku spadaju: Al, As, Cd, Tl i Pb, dok elementi Be, Ba, Ag i U tvore spojeve koji su otrovni.

Najzastupljeniji potencijalno toksični element u komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga (M1-M4) je aluminij. Najveći maseni udio Al pronađen je u uzorku M2 (8,28 mg kg<sup>-1</sup>), vrlo sličan udio Al ima i uzorak M3 (7,49 mg kg<sup>-1</sup>), odmah nakon njega slijedi uzorak M4 (6,19 mg kg<sup>-1</sup>), te na kraju M1 (4,96 mg kg<sup>-1</sup>) sa najmanjim udjelom aluminijsa. Kadmij je prisutan u uzorcima M1, M3 i M4, dok je u uzorku M2 ispod granica detekcije. Maseni udio kadmija u uzorku M3 iznosi 0,042 mg kg<sup>-1</sup> što je čak 22 puta više nego uzorku M1 (0,0008 mg kg<sup>-1</sup>) i 21 puta više nego uzorku M4 (0,0017 mg kg<sup>-1</sup>). Olovo je u svim uzorcima ispod granica detekcije, osim u uzorku M3 gdje maseni udio Pb iznosi 0,058 mg kg<sup>-1</sup>. Pozitivno saznanje daje informacija da su arsen i talij ispod granica detekcije za sve uzorke.

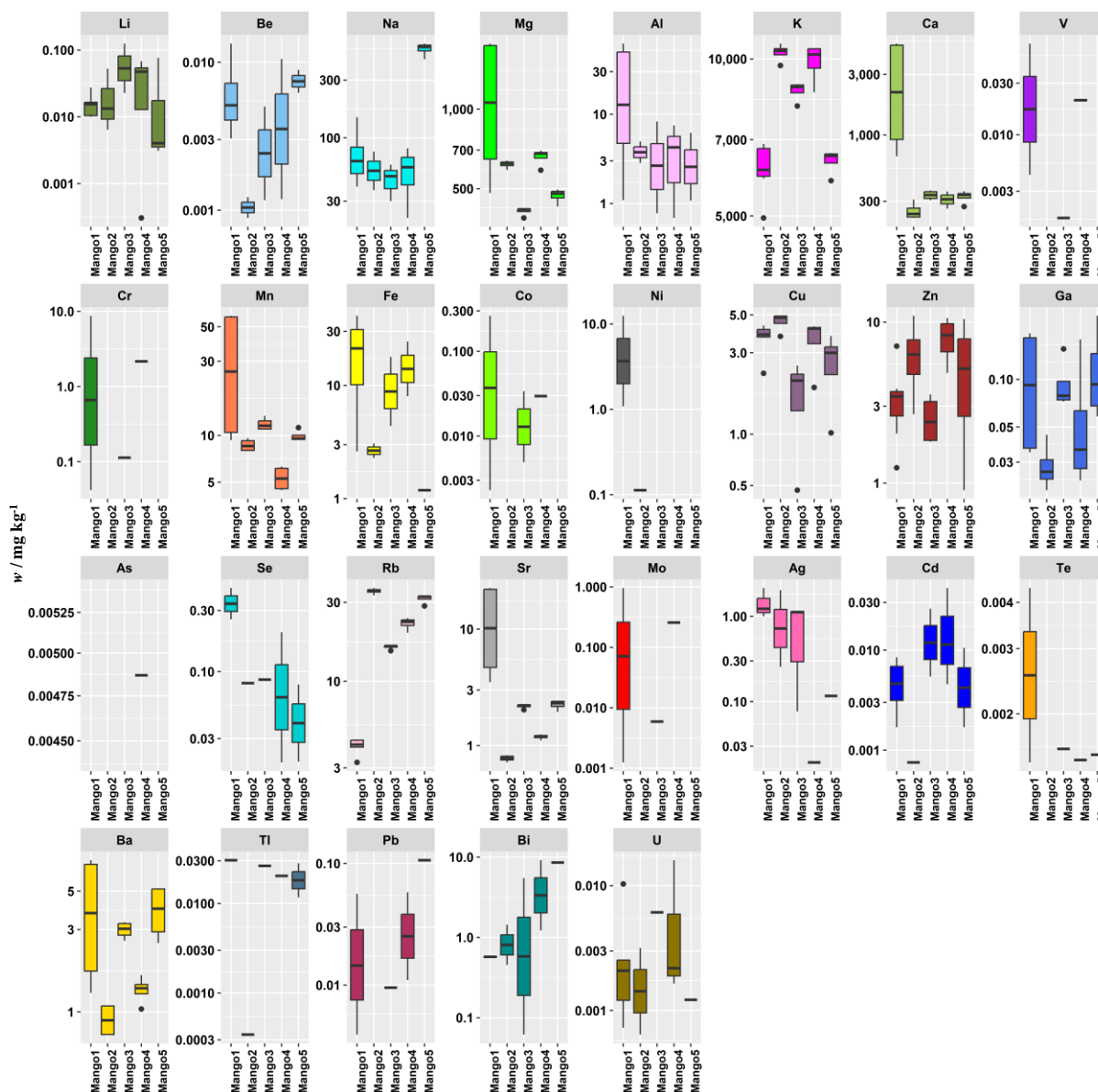
Spojevi Be, Ba, Ag i U su toksični. Od navedenih elemenata maseni udio barija je daleko najveći. Prisutan je u svim uzorcima, te se pojavljuje u rasponu 1,08-5,17 mg kg<sup>-1</sup>. Maseni udio berilija je vrlo malen, u uzorku M1 iznosi 0,001 mg kg<sup>-1</sup>, dok je u uzorku M4 točno šest puta veći (0,006 mg kg<sup>-1</sup>), a u uzorcima M2 i M3 je ispod detekcijskih granica. Srebro je prisutno samo u uzorku M2, te je njegov maseni udio 0,077 mg kg<sup>-1</sup>. Male i gotovo jednake količine uranija možemo pronaći u uzorcima M1 i M3 (0,001 mg kg<sup>-1</sup> i 0,002 mg kg<sup>-1</sup>), dok je u uzorcima M2 i M4 ispod detekcijskih granica.

U literaturnom uvodu navedene su dopuštene razine za određene teške metale u voću, koje je odredila EFSA (olovo – 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, kadmij – 0,05 mg kg<sup>-1</sup>, arsen – 0,2 mg kg<sup>-1</sup>).<sup>48</sup> As je ispod detekcijskih granica u svim uzorcima. Cd je u uzorcima M1, M2 i M4 u prihvatljivom rasponu, dok je u uzorku M3 (0,042 mg kg<sup>-1</sup>) na granici sa prihvatljivim. Moguće je da je uzorak u procesu bio kontaminiran, te da iz tog razloga ima nešto viši maseni udio Cd. Uzorak M3 jedini sadrži olovo, ali je ono u prihvatljivoj količini (0,058 mg kg<sup>-1</sup>). U uzorcima postoji mala količina uranija, ali ona nije zabrinjavajuća. Uranij može dospjeti u hranu kroz različite procese. Može biti prisutan u tlu kao rezultat prirodnih geoloških procesa ili ljudskih aktivnosti kao što je rudarenje i korištenje određenih gnojiva. Biljke mogu apsorbirati uranij iz tla dok rastu. Različiti izvori vode, uključujući rijeke i jezera, mogu sadržavati uranij u tragovima, a biljke mogu apsorbirati uranij iz vode kroz svoje korijenje.<sup>78,79</sup> Iz sličnih razloga moguća je i prisutnost aluminijsa. Al je prirodno prisutan u Zemljinoj kori, a koncentracija aluminijsa u tlu

može varirati ovisno o geološkim karakteristikama regije u kojoj se mango uzgaja. Korištenje određenih gnojiva koja sadrže aluminij ili izmjena tla u poljoprivredi, te industrijske aktivnosti mogu pridonijeti sadržaju Al. Isto vrijedi i za barij.

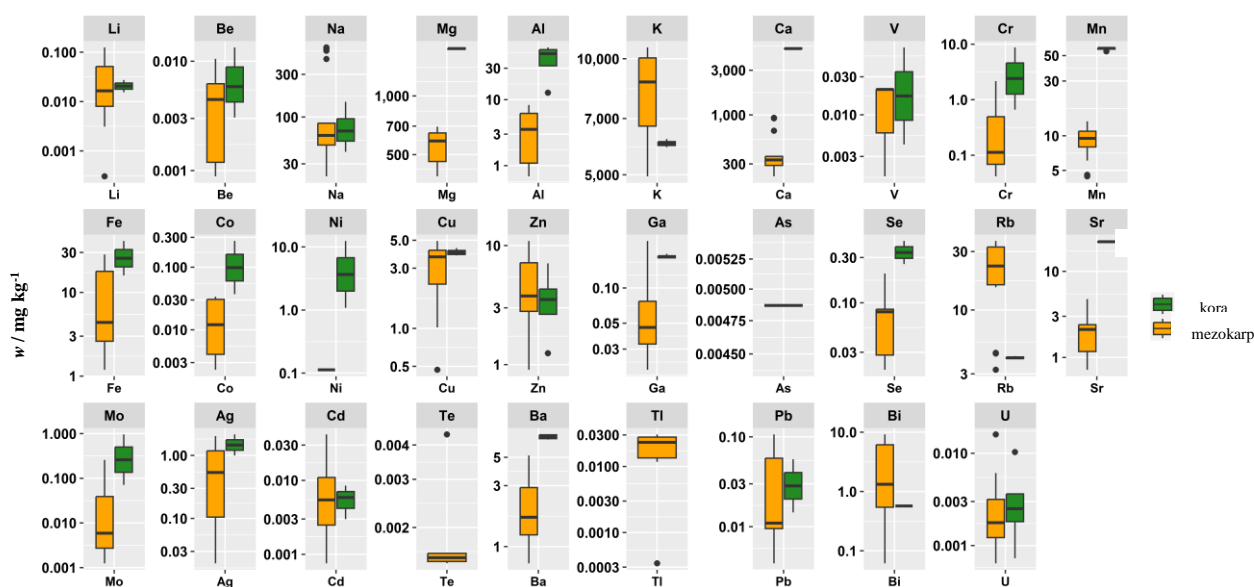
Nema prevelike razlike u masenim udjelima potencijalnih toksičnih elemenata u uzorcima M1-M4 i uzorcima SM i K. Be, As, Ag i Tl su ispod granica detekcije. Al je u svim uzorcima najzastupljeniji potencijalno toksičan element, a njegova razina u kori sušenog manga je daleko veća nego u ostalim uzorcima. Udio Al u uzorku K iznosi  $61,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je čak 10 puta više nego u uzorku M4, ali i u uzorku SM budući da je maseni udio Al u uzorcima M4 i SM gotovo identičan ( $6,19 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $6,28 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cd je prisutan u malim količinama u oba uzorka, te njegov maseni udio ne odskaače puno od ostalih uzoraka ( $0,0036 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,0059 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Udio Ba u uzorku SM ne odstupa znatno od uzoraka M1-M4 ( $2,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ovaj udio je oko dva puta veći nego u uzorku M1 ali oko dva puta manji nego u uzorku M4. Kora sušenog manga je bogata barijem, te je njegov udio nešto veći nego u uzorcima M1-M4 ( $7,55 \text{ mg kg}^{-1}$ ). U svim komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga, osim u uzorku M3, Pb je ispod granica detekcije, dok je u uzorcima K i M3 udio Pb gotovo identičan ( $0,056 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $0,058 \text{ mg kg}^{-1}$ ). U uzorku SM olovo je prisutno u vrlo maloj količini  $0,0036 \text{ mg kg}^{-1}$ . Maseni udio uranija u uzorku SM je identičan kao i u uzorku M1, te iznosi  $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ , a u uzorku K je identičan onome u uzorku M3, te iznosi  $0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Na slici 18 dane su ukupne vrijednosti udjela pojedinih elemenata u analiziranim uzorcima manga prema kojoj se može vidjeti postoje li ili ne razlike u masenim udjelima pojedinih uzorka. Mango1, Mango2, Mango3, Mango4, Mango5 redom označavaju uzorke M1, M2, M3, M4, te SM.



SLIKA 18. Ukupne vrijednosti udjela pojedinih elemenata u analiziranim uzorcima manga.

Na slici 19 dana je usporedba elementnog sastava mezokarpa i kore manga.



SLIKA 19. Usporedba elementnog sastava mezokarpa i kore manga.

Na temelju vrijednosti prikazanih na slici 19 može se zaključiti da za pojedine elemente postoje značajne razlike u elementima obzirom na mezokarp i koru. Razlike su vidljive i za pojedine esencijalne i za pojedine toksične elemente. Uklanjanjem kore moguće je smanjiti unos primjerice Cd, Pb, Zn i Se.

Detaljnijom elementnom analizom utvrđeno je da su u komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga, kao i u osušenom svježem mangu, svi potencijalno toksični elementi u znatno nižim udjelima od dopuštenih granica te da su uzorci sigurni za konzumiranje. U svrhu daljnje analize uzoraka manga potrebno je provesti istraživanje na više različitih uzoraka i svježih i sušenih uzoraka manga jednako kao i na pojedinim djelovima kao što su mezokarp, kora te koštica.

## § 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada provedena je elementna analiza komercijalno dostupnih uzoraka sušenog manga (M1-M4), te osušenog svježeg manga (SM) i njegove kore (K) metodom ICP-MS. Provjerena je točnost metode s certificiranim referentnim materijalima kako bi se utvrdila prikladnost metode za korištenje u ovu svrhu te su odabrani optimalni uvjeti mikrovalno potpomognutog razaranja. Optimizacija postupka mikrovalno potpomognutog razaranja provedena je korištenjem statističkih alata (Studentov test), te primjenom kemometrijske analize (analiza glavnih komponenta, PCA). Utvrđeno je da nema značajne razlike između različitih serija razaranja uzoraka S2-S4 osim primjenom S1 metode razaranja s koncentriranom dušičnom kiselinom, te je kao optimalna smjesa reagensa za razaranja odabrana smjesa reagensa konc.  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (S3). Metodom ICP-MS određeni su maseni udjeli elemenata u uzorcima sušenog manga i njegove kore. Najprisutniji elementi u svim uzorcima su makroelementi: K, Ca, Mg i Na. Od esencijalnih mikroelemenata u većoj količini pronađeni su Mn, Cu i Zn. Ne postoji značajna razlika u masenim udjelima elemenata komercijalno dostupnih uzoraka sušenog manga, osim u udjelu Na koji je znatno veći u uzorku M4. Napravljena je i usporedba osušenog svježeg manga, te njegove kore. U kori sušenog manga pronađeni su znatno veći udjeli Ca i Mg nego u uzorcima M1-M4 i SM. Svježi mango koji je osušen ima dosta veći udio Ca nego komercijalno dostupni uzorci sušenog manga (M1-M4), dok je udio ostalih makroelemenata vrlo sličan. Najzastupljeniji element u tragovima u komercijalno dostupnim uzorcima sušenog manga je Rb, dok je u uzorcima SM i K pronađen u manjim količinama. U uzorku K pronađene su dosta veće količine Mn i Sr nego u ostalim uzorcima. Najzastupljeniji potencijalno toksičan element u svim uzorcima je Al, čija je količina daleko najveća u uzorku kore svježeg manga (K). Komercijalno dostupni uzorak M3 sadrži najveće udjele Cd ( $0,042 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Pb ( $0,058 \text{ mg kg}^{-1}$ ) od svih uzoraka. Najveći dozvoljeni maseni udjeli ovih teških metala u hrani su za Cd -  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ , te za Pb -  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Cd je u uzorku M3 vrlo blizu maksimalne dopuštene vrijednosti, no treba imati na umu da je riječ u masenim udjelima u kilogramu uzorka, te zbog količine sušenog manga koju konzumiramo kao obrok, udio Cd određen u uzorku nije značajan i ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje. U ostalim uzorcima su toksični elementi ili ispod detekcijskih granica ili u količinama koje ne mogu naštetiti ljudskom zdravlju.

Elementnom analizom utvrđeno je da je sušeni mango dobar izvor esencijalnih elemenata, osobito Ca, K, Mg i Mn. Toksični elementi poput Cd, Pb i As, koji bi predstavljali opasnost za ljudsko zdravlje, nisu pronađeni u koncentracijama iznad dopuštene. Mala količina sušenog manga, koja može znatno pridonijeti preporučenom dnevnom unosu (RDA) esencijalnih elemenata, te velika nutritivna vrijednost čine sušeni mango izvrsnim i zdravim međuobrokom.



## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. B. Mirza, C. R. Croley, M. Ahmad, J. Pumarol, N. Das, G. Sethi, A. Bishayee, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **61** (2021) 2125-2151.
2. <https://www.healthline.com/nutrition/dried-mango> (datum pristupa 16. studenog 2023.)
3. <https://ljekarne-srce.hr/minerali-elementi-koji-zivot-znace/> (datum pristupa 16. studenog 2023.)
4. D. Belay, S. Abera, *Cogent. Food Agric.* **6** (2020) 1747961.
5. <https://www.cbi.eu/market-information/processed-fruit-vegetables-edible-nuts/dried-mango/market-potential> (datum pristupa 16. studenog 2023.)
6. M. Ibourki, O. Hallouch, K. Devkota, D. Guillaume, A. Hirich, S. Gharby, *J. Food Compos. Anal.* **120** (2023) 105330.
7. A. A. Ammann, *J. Mass Spectrom.* **42** (2007) 419–427.
8. F. Raponi, R. Moschetti, D. Monarca, A. Colantoni, R. Massantini, *Sustainability* **9** (2017) 2009.
9. S. K. Chang, C. Alasalvar, F. Shahidi, *J. Funct. Foods* **21** (2016) 113-132.
10. M. J. Sadler, S. Gibson, K. Whelan, M. A. Ha, J. Lovegrove, J. Higgs, *Int. J. Food Sci. Nutr.* **70** (2019) 675-687.
11. A. Vilela, C. Sobreira, A. S. Abraão, A. M. Lemos, F. M. Nunes, *J. Texture Stud.* **47** (2016) 239-252.
12. P. Hernández-Alonso, L. Camacho-Barcia, M. Bulló, J. Salas-Salvadó, *Nutrients* **9** (2017) 673.
13. <https://www.womenshealthmag.com/food/a22613718/is-dried-fruit-healthy/> (datum pristupa 17. studenog 2023.)
14. F. A. Fernandes, S. Rodrigues, C. L. Law, A. S. Mujumdar, *Food Bioprocess. Technol.* **4** (2011) 163-185.
15. N. K. Sinha, J. Sidhu, J. Barta, J. Wu, M. P. Cano, *Handbook of fruits and fruit processing*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2012, str. 74-83.
16. M. Nabrzyski, *Mineral Components in food*, Vol. 5, CRC Press, Boca Raton, 2006, 123-125.
17. A. O. Omolola, A. I. Jideani, P. F. Kapila, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **57** (2017) 95-108.

18. B. Lu, Y. Zhao, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1398** (2017) 72-82.
19. A. N. Kamaruzaman, A. H. Abdullah, S. T. Chua, K. Arshad, M. A. M. Mokhtar, F. A. Shafie, *MAEH J. Environ. Health* **2** (2020) 5-7.
20. C. M. Clase, J. J. Carrero, D. H. Ellison, M. E. Grams, B. R. Hemmelgarn, M. J. Jardine, C. S. Wingo, *Kidney Int.* **97** (2020) 42-61.
21. <https://www.britannica.com/plant/mango-plant-and-fruit> (datum pristupa 17. studenog 2023.)
22. B. Mirza, C. R. Croley, M. Ahmad, J. Pumarol, N. Das, G. Sethi, A. Bishayee, *Crit. Rev. Food Sci.* **61** (2021) 2125-2151.
23. <https://www.treelawncareservices.us/how-many-mango-per-tree/> (datum pristupa 17. studenog 2023.)
24. E. J. Warschefskey, E. J. von Wettberg, *New Phytol.* **222** (2019) 2023-2037.
25. I. Mehta, *Int. J. Eng. Sci. Inv.* **6** (2017) 2319-6734.
26. D. G. Mercer, *A Basic Guide to Drying Fruits and Vegetables*, University of Guelph, Department of Food Science, Ontario, 2011.
27. P. P. Lewicki, *Trends Food Sci. Technol.* **17** (2006) 153-163.
28. S. S. Sablani, *Dry. Technol.* **24** (2006) 123-135.
29. N. Ahmed, J. Singh, H. Chauhan, P. G. A. Anjum, H. Kour, *Int. J. Food Nutr. Saf.* **4** (2013) 34-42.
30. M. Radojčin, I. Pavkov, D. B. Kovačević, P. Putnik, A. Wiktor, Z. Stamenković, A. Gere, *Processes* **9** (2021) 132.
31. L. Z. Deng, A. S. Mujumdar, Q. Zhang, X. H. Yang, J. Wang, Z. A. Zheng, H. W. Xiao, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **59** (2019) 1408-1432.
32. <https://www.food-machines.org/fruit-processing-machinery/hot-air-circulation-drying-machine.html> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)
33. F. M. Mokapane, O. A. Fawole, U. L. Opara, *Strategies to preserve quality and extend shelf life of dried fruits and vegetables: A review*, VII International Conference on Managing Quality in Chains (MQUIC2017) and II International Symposium on Ornamentals in 1201, Stellenbosch, 2017, zbornik radova str. 99-106.
34. <https://ravishmag.co.uk/food-and-drink/the-benefits-of-dried-mango-and-why-you-should-include-it-in-your-diet/> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)

35. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169091/nutrients> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)
36. <https://www.fatsecret.com/calories-nutrition/generic/mango-dried?portionid=54027&portionamount=40.000> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)
37. <https://www.fatsecret.com/calories-nutrition/usda/mangos?portionid=58594&portionamount=40> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)
38. I. R. Guiamba, *Nutritional value and quality of processed mango fruits*, PhD thesis, Food and Nutrition Science Department of Biology and Biological Engineering, Chalmers University of Technology in Göteborg, 2016, str. 4-18.
39. M. De la Guardia, S. Garrigues, *Handbook of mineral elements in food*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2015, str. 1-147, 240-259.
40. B. L. O'Dell, R. A. Sunde, *Handbook of nutritionally essential mineral elements*, CRC Press, Boca Raton, 1997, str. 1-13.
41. <https://www.hsph.harvard.edu/nutritionsource/vitamins/> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)
42. <https://extensionpublications.unl.edu/assets/pdf/g1981.pdf/> (datum pristupa: 19. studenog 2023.)
43. N. K. Aras, O. Y. Ataman, *Trace element analysis of food and diet*, Royal Society of Chemistry, London, 2007, str. 1-6, 233-254.
44. P. Nilore, *Nucleus* **21** (1984) 3-23.
45. N. Ferreira, B. Henriques, T. Viana, L. Carvalho, D. Tavares, J. Pinto, E. Pereira, *Food Chem.* **404** (2023) 134669.
46. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, *Mol. Clin. Environ. Toxicol.* **3** (2012) 133-164.
47. P. Hajeb, J. J. Sloth, S. H. Shakibazadeh, N. A. Mahyudin, L. Afsah-Hejri, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **13** (2014) 457-472.
48. European Commission. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off. J. Eur. Union* **364** (2006) 5–24.
49. S. Galván-Arzate, A. Santamaría, *Toxicol. Lett.* **99** (1998) 1-13.
50. P. Nayak, *Environ. Res.* **89** (2002) 101-115.

51. A. Oskarsson, J. Alexander *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press, Cambridge, 2022, str. 183-207
52. C. T. Gross, *Developments in ICP-MS: electrochemically modulated liquid chromatography for the clean-up of ICP-MS blanks and reduction of matrix effects by flow injection ICP-MS*, PhD thesis, Iowa State University, 2008, str. 1-2.
53. C. B. Boss, K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin Elmer Corporation, Shelton , 2004, str. 21-53.
54. L. Telgmann, U. Lindner, J. Lingott, N. Jakubowski, *Phys. Sci. Rev.* **1** (2016) 20160058.
55. A. A. Ammann, *J. Mass Spectrom.* **42** (2007) 419-427.
56. R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, CRC Press, Boca Raton (2008) str. 1–30.
57. C.A. Bizzi, M. F. Pedrotti, J. S. Silva, J. S. Barin, J. A. Nóbrega, E. M. Flores, *J. Anal. At. Spectrom.* **32** (2017) 1448-1466.
58. B. Bocca, M. E. Conti, A. Pino, D. Mattei, G. Forte, A. Alimonti, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **87** (2007) 1111-1123.
59. R. A. V. Rossel, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **90** (2008) 72-83.
60. A. Tharwat, *International J. Appl. Pattern Recognit.* **3** (2016) 197-240.
61. <https://builtin.com/data-science/step-step-explanation-principal-component-analysis> (pristupljeno 21. studenog 2023.)
62. <https://www.turing.com/kb/guide-to-principal-component-analysis> (pristupljeno 21. studenog 2023.)
63. <https://statisticsbyjim.com/basics/principal-component-analysis/> (pristupljeno 21. studenog 2023.)
64. M. Zeiner, M. Šoltić, I. Nemet, I. Juranović Cindrić, *Molecules* **27** (2022) 8392-8404.
65. T. N. Rao, *Validation of analytical methods*, Vol. 7, IntechOpen, London, 2018, str. 131-151.
66. SRM 1547; *Peach leaves* (2019) National Institute of Standards and Technology; U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD.
67. SRM 1573a; *Tomato leaves* (2018) National Institute of Standards and Technology; Chemical Sciences Division, Gaithersburg, MD.
68. E. A. Schoenau, *Elements of Method Design*, American Chemical Society, Washington, 2019, str. 3-16.

69. P. Mishra, U. Singh, C. M. Pandey, P. Mishra, G. Pandey, *Ann. Card. Anaesth.* **22** (2019) 407.
70. B. G. Linke, T. A. Casagrande, L. A. Cardoso, *Afr. J. Biotechnol.* **17** (2018) 306-310.
71. I. Rybicka, J. Kiewlicz, P. L. Kowalczewski, A. Gliszczyńska-Świąło, *Eur. Food Res. Technol.* **247** (2021) 2409-2419.
72. A. Czech, E. Zarycka, D. Yanovych, Z. Zasadna, I. Grzegorzczak, S. Kłys, *Biol. Trace Elem. Res.* **193** (2020) 555-563.
73. M. E. Maldonado-Celis, E. M. Yahia, R. Bedoya, P. Landázuri, N. Loango, J. Aguilón, J. C. Guerrero Ospina, *Front. Plant Sci.* **10** (2019) 1073.
74. F. J. Maathuis, *Curr. Opin. Plant Biol.* **12** (2009) 250-258.
75. J. A. Monro, W. D. Holloway, *J. Lee, J. Food Sci.* **51** (1986) 522-523.
76. L. E. Bennett, D. P. Singh, P. R. Clingeleffer, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **51** (2010) 38-49.
77. C. E. Carpenter, A. W. Mahoney, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **31** (1992) 333-367.
78. D. M. Taylor, S. K. Taylor, *Rev. Environ. Health* **12** (1997) 147-158.
79. E. Schnug, N. Haneklaus, *Uranium in phosphate fertilizers—review and outlook, Uranium-Past and Future Challenges: Proceedings of the 7th International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology, Freiberg, 2014, Zbornik radova str. 123-130.*

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ema Mihalić

Datum rođenja: 03. veljače 1999.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2005–2013 Osnovna škola Većeslava Holjevca, Zagreb

2013–2017 V. gimnazija, Zagreb

2017–2021 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2021 - Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2023. Nagrada za najbolje postersko priopćenje na 8. Simpoziju studenata kemičara

### Sudjelovanje na kongresima

- postersko priopćenje na 8. Simpoziju studenata kemičara, 21.10.2023. Zagreb, Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Knjiga sažetaka, str. 61
- prihvaćen sažetak za postersko priopćenje na XV. susretu mladih kemijskih inženjera, Sveučilište u Zagreb Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 22. i 23.02.2024

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018., 2019., 2023. Dan i noć na PMF-u - Otvoreni dan Kemije

2019. – 2020. Znanstvene Čarolije

2021., 2022. WISe -WorkIn' Science – Dan Karijera PMF-a