

Elementna analiza koštica badema (*Prunus amygdalus*) i marelice (*Prunus armeniaca*) metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu

Puklavec, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:217:665755>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-29**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Katarina Puklavec

**ELEMENTNA ANALIZA KOŠTICA
BADEMA (PRUNUS AMYGDALUS) I
MARELICE (PRUNUS ARMENIACA)
METODOM SPEKTROMETRIJE MASA UZ
INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2024.

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

Ovim putem zahvalila bih se mentorici prof. dr. sc. Ivi Juranović Cindrić i neposrednom voditelju doc. dr. sc. Ivanu Nemetu na ukazanom povjerenju, na pruženom znanju, susretljivosti i uloženom vremenu, ali i strpljenju.

Hvala mojoj obitelji na vjeri u mene, posebno mojoj braći, Draženu i Matiji koji su uvijek bili tu, za savjet, ohrabrenje, smijeh i suzu. Hvala mojim prijateljicama kemičarkama, Ivi, Melody, Kristini i Sanji na bezbroj lijepih trenutaka provedenima na faksu a i izvan njega. Bez vas moje studiranje ne bi bilo isto!

Veliko hvala mojoj Luciji na podršci, razumijevanju i beskrajnoj ljubavi.

Od srca vam hvala svima.

Sadržaj

SAŽETAK	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD	1
1.1. Uvod	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Koštica badema	2
2.2. Koštica marelice	3
2.3. Esencijalni i neesencijalni elementi	4
2.3.1. Esencijalni metali.....	4
2.3.2. Neesencijalni metali.....	7
2.4. Metode atomske spektrometrije	11
2.4.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).....	12
2.5. Mikrovalno potpomognuta razgradnja.....	13
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Kemikalije.....	14
3.2. Opis instrumenta.....	14
3.3. Uzorci	15
3.4. Postupak za mikrovalno potpomognutu razgradnju uzoraka	15
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Elementna analiza koštice badema.....	16
4.1.1. Optimiranje postupka.....	16
4.2. Elementna analiza koštice marelice.....	27
§ 5. ZAKLJUČAK	36
§ 6. LITERATURNI IZVORI	39
§ 7. ŽIVOTOPIS	XVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ELEMENTNA ANALIZA KOŠTICA BADEMA (*PRUNUS AMYGDALUS*) I MARELICE (*PRUNUS ARMENIACA*) METODOM SPEKTROMETRIJE MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU

Katarina Puklavec

Koštica badema (*Prunus amygdalus*) i koštica marelice (*Prunus armeniaca*) već su stoljećima prisutne kao dio zdrave i uravnotežene prehrane čovjeka. Obiluju nezasićenim masnim kiselinama, proteinima, mineralima i vitaminima. Uslijed čovjekova djelovanja, putem tla i zraka, ove koštice mogu sadržavati toksične metale u prevelikim količinama. Udio makro- i mikroelemenata određen je metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Djelovanjem smjese dušične kiseline i vodikovog peroksida u različitim volumnim omjerima u uređaju za mikrovalno potpomognutu razgradnju optimizirana je priprema uzoraka koštice badema i koštice marelice. Određen je udio 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, Be, Tl, Pb, Bi i U. Uzorci iste biljne vrste razlikovali su se po sadržaju makro- i mikroelemenata.

(43 stranice, 6 slika, 12 tablica, 61 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

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

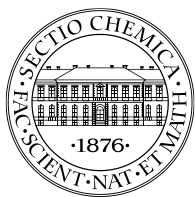
Ključne riječi: ICP-MS, koštica badema, koštica marelice, makroelementi, mikroelementi

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

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 2. prof. dr. sc. Ines Primožič
 3. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Nemet

Datum diplomskog ispita: 18. prosinca 2024.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ELEMENTAL ANALYSIS OF THE ALMOND (*PRUNUS AMYGDALUS*) AND APRICOT KERNEL (*PRUNUS ARMENIACA*) BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Katarina Puklavec

Almond kernel (*Prunus amygdalus*) and apricot kernel (*Prunus armeniaca*) have been present for centuries as part of a healthy and balanced human diet. They are rich in unsaturated fatty acids, proteins, minerals and vitamins. As a result of human action, toxic substances enter the environment and through soil and air, they may enter these kernels where they can be accumulated and thus be present in excessive amounts. The element content was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry after acidic digestion. The almond and apricot kernel samples were digested using nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave assisted digestion system. The content of the following elements was determined: Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Te, Be, Tl, Pb, Bi and U. The samples differed in the content of major and minor elements between plant species and even within the same plant species.

(43 pages, 6 figures, 12 tables, 61 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: almond kernel, apricot kernel, ICP-MS, major elements, minor elements

Mentor: Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor

Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet

Reviewers:

1. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
2. Dr. Ines Primožič, Professor
3. Dr. Mirta Rubčić, Professor

Substitute: Dr. Ivan Nemet, Assistant professor

Date of exam: 18.12.2024.

§ 1. UVOD

1.1. Uvod

Koštica badema (*Prunus Amygdalus*) kao nutritivno bogata namirnica poznata je čovjeku već stoljećima, a spominje se čak i u Bibliji te zapisima Sumerana.¹ Obiluje nezasićenim masnim kiselinama, esencijalnim aminokiselinama, vitaminima te mineralima. Osim kao zdravi međuobrok i dodatak jelima, sve se više koristi i bademovo mlijeko umjesto uobičajenog kravljeg. Nadalje, badem je sve više dostupan i u obliku brašna te maslaca, a neizostavan je u obliku ulja. Svoju primjenu pronalazi u raznim industrijama, ponajviše u prehrambenoj, a zatim i u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Modernizacijom industrije, raste i potreba za njenom održivosti, pa se tako u industriji badema sve više ide u smjeru iskorištavanja i ljuske kako ne bi bila samo otpad kojeg se treba riješiti. Ljuske badema zasada svoju ulogu pronalaze kao sastavni dio peleta za ogrjev te biogorivo.²

Koštice marelice (*Prunus Armeniaca*), iako dijele rod s košticama badema, nešto su manje zastupljene i upotrebljavane u odnosu njih. Nutritivno su bogate jer obiluju vitaminima i mineralima, kao i esencijalnim aminokiselinama te nezasićenim masnim kiselinama. Najviše se koriste za proizvodnju ulja koje se zbog svojih ljekovitih svojstava koristi u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Nedostatak ovih koštica jest visok udio amigdalina pa se njihovom konzumacijom stvara velika količina cijanida koji može biti opasan po život ukoliko se konzumira u većim količinama.³ Novija istraživanja pokazala su da bi se ulje i ljuska koštice marelice moglo koristiti za biogorivo, dok ljuska koštice pronalazi sve veću primjenu u kozmetici.⁴

Cilj ovog rada jest određivanje elementnog sastava koštica badema i koštica marelice. Uzorci su prethodno usitnjeni, osušeni te razgrađeni metodom mikrovalno potpomognute razgradnje uz različite količine dušične kiseline i vodikovog peroksida. Elementni sastav uzoraka određen je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Koštica badema

Badem (*Prunus Amygdalus*) je nutritivno bogati orašasti plod, odnosno sjemenka obavijena tvrdom ljuskom. Raste na drvetu koje može narasti i do 4 metra, a za oprašivanje cvjetova neophodni su kukci. Listopadno je stablo koje među prvima procvjeta u proljeće te zbog toga ne podnosi proljetne mrazove koje se pojavljuju u umjerenom pojasu klime. Nadalje, područja s ljetnim kišama i velikom vlagom u zraku također ne pogoduju ovom stablu jer je lišće badema podložno gljivičnim infekcijama te može doći do truljenja krošnje.⁵ Najvjerojatnije ova biljka potječe iz juzapadne Azije, a danas se najviše proizvodi u Kaliforniji, zemljama Europske unije (Španjolska i Portugal), Australiji, Turskoj, Čileu, Kini te Indiji. Prema podacima USDA (*U.S. Department of Agriculture*) godišnje se u svijetu proizvede oko 1,5 milijuna tona badema.⁶ Za usporedbu, 2007. godine ukupna svjetska proizvodnja iznosila je oko 700 tisuća tona što govori o sve većoj upotrebi ove sjemenke u različitim područjima.¹ Osim u prehrambenoj industriji, bademi su važni u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji.

Bogata nutritivna vrijednost ovog ploda proizlazi iz činjenice da obiluje nezasićenim masnim kiselinama, osobito mononezasićenima, koje ne doprinose stvaranju viška kolesterola, štoviše, pridonose njegovu smanjenju. Mnoga istraživanja kroz dugi niz godina pokazala su kako konzumacija badema smanjuje rizik od srčanih bolesti upravo zbog spomenutog svojstva smanjenja viška kolesterola u krvnom serumu. Nadalje, sadrži mnoge antioksidanse, vitamine i minerale neophodne za neometanu funkciju staničnih procesa. Najviše sadrži kalcija, magnezija i kalija, a ukupni sadržaj proteina, ugljikohidrata i vlakana te njihov međusobni omjer badem čine izvrsnom i zdravom namirnicom za konzumaciju.⁷ Danas se, osim same koštice, badem može naći u obliku bademova mlijeka, ulja, brašna ili maslaca, a neizostavan je dio raznih slastica.

Koštica badema su već dugi niz godine prisutne u ljudskoj prehrani, pa su ostatci ljuski pronađeni u špilji Franchthi na jugu Grčke u kojoj su ljudi živjeli oko 11000 godina pr. Kr. odnosno za vrijeme paleolitika. Također se spominju u Sumerskim zapisima (oko 1700 pr. Kr.) i u Bibliji, točnije knjizi Postanka.¹

Što se tiče održivosti, za proizvodnju badema su potrebne velike količine vode, a budući da se bademi uzgajaju u područjima bez previše kiše, dolazi do smanjene količine podzemnih i

površinskih voda za ostale sudionike ekosistema. Točnije, za proizvodnju 100 grama badema potrebno je čak oko 1600 litara vode.⁸ Osim toga, problem predstavljaju i pesticidi koji se koriste jer se cvjetovi badema oprašuju većinom pčelama pa posljedično, pčelinje zajednice masovno ugibaju nakon što su izložene pesticidima. Važno je spomenuti i preradu ljuske koštice badema i njenu sve veću primjenu u kozmetici kao i biorazgradive mase koja se u obliku peleta koristi kao ogrjev.²

2.2. Koštica marelice

Drvo marelice najviše se uzgaja u toplijim podnebljima poput Mediterana i jugozapadne Azije. Najveći svjetski proizvođači marelice jesu Turska, Uzbekistan i Iran, a godišnje se proizvede oko 3,8 milijuna tona (2022.).⁹ Često zanemaren, ali važan dio ove voćke jest njena koštica koja se najviše koristi u proizvodnji kozmetike, lijekova, mirisa te u prehrambenoj industriji. Bogata celulozom i hemicelulozom, ljuska koštice čini i do 10 % mase marelice, koristi se kao gorivo no uglavnom tretira se kao otpad i spaljuje. Umjesto otpada, povoljnija opcija bila bi proizvodnja biogoriva ili plina pogodnog za proizvodnju električne energije te novih smjesa miješanjem s cementom i komercijalnim polimerima.⁴

Koštice marelice obiluju proteinima te nezasićenim masnim kiselinama. Izvor su esencijalnih aminokiselina poput arginina i leucina te vitamina i minerala. Najzastupljeniji je vitamin C, vitamin E, vitamini B skupine poput tiamina (B1), riboflavina (B2), niacina (B3) te amigdalina (B17). Od minerala, najzastupljeniji su kalij, magnezij, natrij, kalcij, željezo i cink dok su mangan, nikal i kobalt prisutni u tragovima.¹⁰ Već spomenuti amigdalin, drobljenjem, žvakanjem, maceracijom ili natapanjem u vodi dolazi u kontakt s enzimom β -glukozidazom te u reakciji hidrolize postaje gorak i stvara se cijanovodična kiselina. Ukoliko njezina količina u krvi dosegne masenu koncentraciju od 1 mg L^{-1} dolazi do trovanja, a količina od $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ cijanovodične kiseline je smrtonosna za ljudski organizam. Istraživanja su pokazala da koštice marelice sadrže $2,92 \text{ mg g}^{-1}$ amigdalina te bi konzumacija količine od 36 g bila smrtonosna za osobu odrasle dobi. Amigdalin je prisutan i u košticama badema, no u znatno manjoj količini. Trovanje cijanidom uzrokuje glavobolju, povraćanje, grčeve, srčani zastoj, zatajenje respiratornog sustava te u nekim slučajevima komu i smrt.¹¹

Osim u ranije spomenutim primjenama, koštice marelice se koriste za proizvodnju ulja koje se koristi u medicinske svrhe zbog svojih antibakterijskih i antifungalnih svojstava. Nadalje, sve više istraživanja je usmjereno iskorištavanju ulja koštice marelice kao sirovine za proizvodnju

biodizela.¹² Istraživanja su pokazala da se ljuska koštice marelice može koristiti kao katalizator u nekim reakcijama nastajanja vodika¹³ te kao učinkovit ali jeftin adsorbens za pročišćavanje otpadnih voda koje sadrže teške metale i organska onečišćenja.¹⁴

2.3. Esencijalni i neesencijalni elementi

Za normalan rast i razvoj ljudskog organizma potrebni su različiti elementi, kako metali tako i nemetali u točno određenim koncentracijama sigurnim po zdravlje. Esencijalnim elementima nazivaju se oni neophodni za funkciju različitih biomolekula, osobito enzima koji kataliziraju mnoge reakcije kako bi organizam ostao u fiziološkoj homeostazi. Smanjena ili povećana koncentracija esencijalnih elemenata može dovesti do morfoloških promjena u stanicama te na koncu do razvitka teških oboljenja. Nadalje, povećana koncentracija esencijalnih elemenata ih čini toksičnima. Toksičnim elementima smatraju se oni čija i mala prisutnost u organizmu može naštetiti normalnoj funkciji stanica i naposljetku, organa.

Čovjek esencijalne elemente unosi u organizam prehranom, no uslijed zagađenja i korištenja nedozvoljenih količina i vrsta pesticida toksični elementi mogu ući i prehranom, osim zrakom ili preko kože.

2.3.1. Esencijalni metali

U skupinu esencijalnih metala spadaju: natrij (Na), kalij (K), magnezij (Mg), kalcij (Ca), mangan (Mn), željezo (Fe), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), cink (Zn), molibden (Mo) i selenij (Se). U nastavku se navodi dnevna potrebna količina esencijalnih metala, njihovi izvori i najvažnije funkcije u organizmu odraslog čovjeka, starosti od 19 do 64 godine.¹⁵

Natrij, Na, koji se najviše unosi konzumacijom natrijeva klorida, odnosno kuhinjske soli, važan je za normalnu funkciju stanica, živaca te mišića u tijelu. Također pridonosi regulaciji ravnoteže tekućina u organizmu. Udio natrija u krvi kontroliraju bubrezi koji ga metaboliziraju te izbacuju višak. Povišen udio dovodi do visokog krvnog tlaka. Preporučena dnevna doza jest 2,3 g.^{16,17}

Kalij, K, važan je za neometanu funkciju srčanog mišića i mišića, elektrokemijsku ravnotežu u stanicama te ravnotežu tekućina u tijelu. Vrlo se lako apsorbira, a najveće količine kalija nalaze se u bananama, grahu i mahunarkama, orašastim plodovima, ribi te mesu poput govedine, piletine i puretine. Odrasloj osobi je potrebno 3500 mg dnevno, a povišena količina

kalija u krvi može biti i smrtonosna jer je učestala pojava srčani udar kao posljedica aritmije te sveukupne slabosti u mišićima. Simptomi preniske razine kalija u krvi slični su simptomima i kada je razina kalija previsoka što uključuje aritmiju srca, slabost i letargiju. Osobe starije životne dobi podložne su većem riziku štetnog efekta ovog metala zbog slabije mogućnosti bubrega da uklone višak kalija iz krvi.^{16,18}

Magnezij, Mg, je vrlo važan za opuštanje mišića, te funkciju paratireoidnih žlijezda. Također je neohodan za ispravnu funkciju više od 300 enzima. Hrana bogata magnezijem jesu špinat, jogurt, losos i orašasti plodovi. Dnevna potrebna doza magnezija za odrasle osobe jest između 300 i 400 mg. Kao dodatak prehrani najčešće je u obliku magnezijeva oksida i magnezijeva citrata zbog najbolje apsorpcije. Povišen unos magnezija ima laksativni učinak. Budući da različite namirnice obiluju magnezijem te zbog njegove dobre apsorpcije, rijetki su slučajevi nedostatka magnezija u organizmu.^{16,19}

Kalcij, Ca, neophodan je element koji gradi kosti i zube te regulira kontrakcije svih mišića pa tako i srčanog. Osim toga, važan je i za normalno zgrušavanje krvi. Dnevna preporučena doza za odraslu osobu jest 700 mg. Najbolji izvor kalcija jesu mliječni proizvodi poput mlijeka, sira i vrhnja, zatim zeleno povrće poput kelja i bamije te plava riba. Nedostatak ili slaba apsorpcija kalcija u organizmu kod djece je uzrok rahitisa dok u odrasloj dobi se pojavljuje osteomalacija – omekšavanje kostiju te osteoporoza – smanjena gustoća kostiju. Koncentracije kalcija iznad preporučene uglavnom uzrokuju bolove u trbuhu te diareju.²⁰

Mangan, Mn, vrlo je važan za izgradnju kostiju, zarastanje rana te mehanizme na koji tijelo iskorištava ugljikohidrate i aminokiseline. Osim toga, sastavni je dio nekoliko enzima te je i aktivator nekih od njih. Jedan od najvažnijih antioksidansa je mangan-superoksid-dismutaza (MnSOD). To je enzim koji uklanja slobodne radikale koji mogu oštetiti lipide u staničnoj membrani a time i samu stanicu. Dnevni unos mangana iznosi 2,3 mg za muškarce te 1,8 mg za žene. Najviše ga ima u orašastim plodovima, cjelovitim žitaricama i algama. Povišen unos mangana može uzrokovati bol u mišićima, oštećenje živaca te se može pojaviti umor i depresija. Naposlijetku može doći i do anemije jer mangan može zamijeniti željezo u hemoglobinu. Nasuprot tome, nedovoljan unos ovog metala kao posljedicu ima promjenu u razini glukoze i kolesterola u krvi te usporen rast kod djece.^{16,21}

Željezo, Fe, nepohodan je metal za funkciju hemoglobina i prijenos kisika u krvi. Dnevne potrebe organizma za ovim metalom jesu 8,7 mg za odrasle muškarce te 14,8 mg za odrasle žene. Nedostatak željeza u krvi najčešće se manifestira nekim oblikom anemije stoga

je važno unositi željezo redovitom konzumacijom crvenog mesa, crvenog graha, orašastih plodova, suhog voća te sojinog brašna. Budući da danas gotovo četvrtina populacije boluje od anemije, važno je na vrijeme prepoznati simptome kao što su iscrpljenost, umor, manjak koncentracije te depresija. Nasuprot tome, povećana koncentracija željeza u krvi dovode do zatvora, malaksalosti te bolova u abdomenu. Kod djece može doći do oštećenja organa ili čak smrti. Preporuča se biti na oprezu pri uzimanju željeza kao dodatka prehrani.^{22,23}

Kobalt, Co, sastavni je dio vitamina B12 te se u tom obliku nalazi u krvi. Vitamin B12 neizostavan je u procesu stvaranja crvenih krvnih stanica, a važan je i za živčani sustav. Procjena jest da je prosječan dnevni unos kobalta u odrasle osobe jest 5 do 8 µg. Najbolji izvor kobalta su meso i tofu (soja). Nedostatak ovog metala podrazumijeva i nedostatak vitamina B12 što kao posljedicu ima pernicioznu anemiju te oštećenje živčanog sustava i depresiju. Simptomi povišene koncentracije kobalta jesu policitemija – povećani udio eritrocita u krvi, gušavost – povećana štitna žlijezda, smanjena aktivnost štitnjače te povišeni šećer u krvi. Osim toga nastupaju simptomi poput umora, slabosti, gubitka vida i sluha.²⁴

Krom, Cr, sudjeluje u procesima razgradnje i pohrane ugljikohidrata, masti i proteina. Nadalje pomaže u kontroli šećera u krvi te poboljšava iskorištenje inzulina u krvi. Dnevna doza koja se s godinama smanjuje za odrasle žene jest 25 µg dok je za muškarce 35 µg. Vrlo dobri izvori kroma jesu voće poput banane i grejpa, puretina, pivski kvasac i integralni kruh. Ukoliko se krom unosi kao dodatak prehrani treba biti na oprezu jer može doći do interakcije s drugim lijekovima koju osoba primjenjuje kao terapiju. Lijekovi poput kortikosteroida i antacida smanjuju razinu kroma u krvi, dok lijekovi poput beta-blokatora i nesteroidnih protuupalnih lijekova tu razinu povisuju.^{16,25}

Bakar, Cu, pomaže pri sintezi crvenih i bijelih krvnih stanica, osim toga potiče oslobađanje željeza kako bi se formirao hemoglobin, prijenosnik kisika u krvi. Važan je i za razvoj mozga, imunskog sustava te za rast dojenčadi. Izvor bakra jesu orašasti plodovi, školjke i životinjske iznutrice. Dnevna doza za odraslu osobu iznosi 1,2 mg. Ukoliko se dnevna doza prekorači može doći do bolova u trbuhu, mučnine, žutice, diareje, a ukoliko to potraje dolazi do oštećenja jetre i bubrega. Nedostatak bakra može dovesti do smanjenja količine bijelih krvnih stanica, leukocita, u krvi što kao posljedicu ima povećan rizik oboljevanja od raznih infekcija. Također može uzrokovati demineralizaciju kostiju te nepravilnu sintezu kolagena čime dolazi do problema s kožom i kosom.^{16,26}

Cink, Zn, sudjeluje u stvaranju novih stanica i enzima, u procesuiranju ugljikohidrata, masti i proteina iz hrane te pridonosi zacjeljenju rana. Budući da stanice ne pohranjuju cink, potrebno ga je unositi svaki dan prehranom ili dodacima prehrani. Meso, školjke, sir, i pšenične klice obiluju cinkom čija je dnevna preporučena doza 9,5 mg za odraslog muškarca te 7 mg za odraslu ženu. Nedostatak cinka uzrokuje anemiju, a može doći do gubitka kose i slabljenja imunološkog sustava. Ukoliko se cink uzima kao dodatak prehrani, ne smije se prekoračiti količina od 25 mg dnevno, inače dolazi do smanjene apsorpcije bakra što dovodi do anemije i slabljenja kostiju.^{16,27}

Molibden, Mo, poput mangana neophodan je za pojedine enzime koji služe za popravljavanje i stvaranje genetičkog materijala. Pohranjuje se u jetri, bubrezima, žlijedama i kostima. Dnevni preporučeni unos iznosi 45 µg. Izvori molibdena jesu mahunarke, žitarice, mlijeko te lisnato povrće. Povećan unos ovog metala kao dodatka prehrani može rezultirati bolom u zglobovima te poput cinka uzrokuje smanjenu apsorpciju bakra. Nedostatak molibdena u organizmu je vrlo rijedak slučaj.^{16,28}

Selenij, Se, služi kao kofaktor u enzimskim reakcijama te ima antioksidativno djelovanje. Dnevni unos ovog metala ne bi trebao biti više od 55 µg za osobu odrasle životne dobi. Namirnice bogate selenijem jesu pšenične klice, brazilski oraščići, integralni kruh, zobene pahuljice te smeđa riža. Količina selenija u biljkama i žitaricama ovisi o tlu na kojem se uzgajaju. Simptomi nedostatka ovog metala u organizmu jesu nelagoda i slabost u mišićima posebice u srčanom mišiću. Nadalje, konzumacija selenija kao dodatka prehrani u većim količinama dulji vremenski period uzrokuje svrbež kože, gubitak noktiju i kose, iscrpljenost, povraćanje te zadah nalik češnjaku.^{16,29}

2.3.2. Neesencijalni metali

Neesencijalni metali nisu nepohodni za ljudski organizam, no uslijed izloženosti istima, u određenim koncentracijama, ti metali mogu biti toksični. U toj skupini najzastupljeniji su teški metali. To je skupina metala visoke gustoće te njihova prisutnost u ppb može biti pogubna za zdravu odraslu osobu.³⁰

Litij, Li, se danas, osim u vrlo poznatim litij-ionskim baterijama, najčešće koristi za liječenje mentalnih poremećaja kao što su bipolarni poremećaj i akutna manija. Budući da ima usko područje koncentracija u kojima djeluje sigurno za organizam, ljudi s ovim tipovima

poremećaja učestalo kontroliraju razinu litija u krvi. Kako bi lijek bio efektivan razina mora biti između 0,6 i 1,2 mEq/L.³¹

Berilij, Be, u organizam može ući udisanjem, oralnim putem ili putem kože. Najštetniji je ukoliko se kroz dulji vremenski period unosi respiratornim putem jer dolazi do razvoja raka na plućima. Osim toga, berilij kroz pluća može dospjeti u ostale organe. Unesen oralnim putem, berilij se slabo apsorbira te se najčešće akumulira u kostima ili jetri. *The Department of Health and Human Services* uvrstio je berilij i njegove spojeve u kancerogene.³²

Aluminij, Al, i njegovi spojevi danas su u vrlo širokoj primjeni. Koriste se za izradu limenki, posuđa, zrakoplova, krovništa itd. Sastojak je antacida, puferiranog aspirina, raznih dodataka prehrani, antiperspiranata te raznih kozmetičkih proizvoda. U organizam se može unijeti udisanjem, oralnim putem ili putem kože. Najčešće količine unesene u organizam nisu letalne jer se višak aluminija bubrezima eliminira iz organizma zdrave osobe. Ipak, ovaj metal nakon duljeg vremena može uzrokovati oštećenja živčanog sustava.³³

Vanadij, V, je prisutan u malim količinama u tlu, vodi i zraku. Većina hrane koju konzumiramo sadrži vanadij, posebice morski plodovi te dodatci prehrani. Prosječni dnevni unos iznosi između 0,01 i 0,02 mg. Istraživanja su pokazala da prekomjerni unos može smanjiti količinu eritrocita, povisiti krvni tlak te utjecati na živčani sustav. Osim toga, vanadij se pokazao i kancerogenim u studijama koja su uključivala miševe izložene tom metalu.³⁴

Nikal, Ni, je metal vrlo široke primjene zbog svoje otpornosti na koroziju, čvrstoće te mogućnosti podnošenja visokih temperatura. Najčešće se koristi za legure čelika i obojenih metala te za galvanizaciju. U medicini, legure se koriste za izradu stomatoloških alata i aparata, za izradu ortopedskih implantanata, kardiovaskularne proteze i kontracepcijske implantante. Legure se još koriste za izradu opreme te dijelova postrojenja u rafinerijama nafte, za izradu baterija, te postrojenja za proizvodnju električne energije. Gornja granica koju bi odrasla osoba smjela unijeti u organizam jest 1,0 mg/kg. Nikal se unosi putem vode i hrane te korištenjem duhanskih proizvoda i električnih cigareta stoga su ljudi koji rade u toj industriji često izloženi udisanju čestica nikla i posljedično respiratornim bolestima. Učestalo se pojavljuje i kontaktni dermatitis, odnosno alergijska reakcija kože na ovaj metal kao posljedica dugotrajnog nošenja nakita koji sadrži nikal.³⁵

Galij, Ga, zastupljen u Zemljinoj kori, nusprodukt je ekstrakcije ruda aluminija i cinka, a u industriji se upotrebljava pri proizvodnji poluvodiča. Veliku ulogu ima u kliničkoj medicini gdje se radioaktivni galij i galijev nitrat koriste u svrhu dijagnoze i terapije kod karcinoma te

poremećaja metabolizma kalcija i kostiju. Izvor ovog metala u prehrani jesu salate, tikvice, krastavci i cikla. Budući da je njegova koncentracija u navedenim namirnicama vrlo mala, nije moguće konzumirati dovoljnu količinu galija koja bi izazvala simptome trovanja poput pojave dermatitisa, tahikardije, dispneje, nesvjestice, drhtanja i vrtoglavice.³⁶

Arsen, As, ima svojstva metala i nemetala pa se još naziva i metaloidom. Arsen i njegovi spojevi nemaju mirisa ni okusa te je gotovo nemoguće primijetiti njihovu prisutnost u hrani ili vodi stoga je vrlo dugi niz godina služio kao otrov. Spojevi arsena s ugljikom i vodikom, odnosno organski arsen se koristi kao pesticid za pamuk te kao aditivi u hrani za životinje. U industriji se spojevi arsena koriste za proizvodnju poluvodiča i dioda. Prehrambeni izvor arsena jesu morski plodovi, riža, gljive i perad. Simptomi trovanja arsenom jesu vrtoglavica, povraćanje, pojava tamnih mrlja na koži i izraslina na dlanovima i torzu. Nadalje, smanjuje se količina crvenih i bijelih krvnih zrnaca što uzrokuje poremećaj otkucaja srca, oštećenja krvnih žila te narušenu funkciju živčanih stanica što se očituje kao trnci u rukama i stopalima.³⁷

Rubidij, Rb, je najviše zastupljen u rajčicama, narančama, orasima i kokosu. U živim organizmima vrlo lako zamjenjuje kalij, pa biljke poput šećerne repe u nedostatku kalija apsorbiraju rubidij. Ukoliko su osobe izložene ovom metalu srčani bolesnici, stanje im se vrlo brzo pogoršava uz poremećaj ravnoteže kalija u organizmu. U industriji se koristi za proizvodnju fotoćelija, a njegove soli koriste se u proizvodnji stakla i keramike te za ljubičastu boju vatrometa.^{38,39}

Stroncij, Sr, je prirodno prisutan u tlu, vodi, biljkama i životinjama, a u ljudski organizam ulazi vodom i hranom. U krvotoku se ponaša poput kalcija, akumulira se u kostima što može oslabiti kosti. Unos velike količine stroncija je letalan, no prilično je teško biti izložen tolikoj količini metala. Ukoliko se radi o radioaktivnom izotopu stroncija, puno je štetniji po ljudski organizam, kao i svaki radioaktivni element. Budući da se stroncij ugrađuje u kosti, s vremenom zračenje oštećuje okolne stanice i tkiva. Osim toga, oštećuje se i koštana srž koja proizvodi krvne stanice. Smanjenje broja crvenih krvnih stanica rezultira anemijom te umorom, manji broj trombocita sprječava normalno zgrušavanje krvi dok smanjenje broja bijelih krvnih stanica, limfocita, smanjuje mogućnost organizma da se bori protiv infekcija. Nadalje, radioaktivni stroncij uzrokuje oštećenje genetičkog materijala te karcinom različitih tkiva.⁴⁰

Srebro, Ag, u organizam može ući disanjem, konzumacijom hrane i vode ili kroz kožu. Udisanje uzrokuje probleme s disanjem, iritaciju pluća i grla te bolove u abdomenu. U dodiru

s kožom može izazvati blage alergijske reakcije kao što su osip ili oticanje. Najčešće se pojavljuje kod ljudi koji rade s tekućim srebrom duži vremenski period.⁴¹

Kadmij, Cd, zastupljen u Zemljinoj kori, svoju upotrebu pronalazi u baterijama, pigmentima, premazima, neželjeznim legurama, fotonaponskim uređajima i dr. U organizam dospijeva putem zraka, vode, hrane i konzumacijom duhanskih proizvoda. Lišće duhana skladišti velike količine kadmija iz tla, a mjerenjem kadmija u tkivu pušača i nepušača pokazalo se da pušači imaju dvostruko veću koncentraciju kadmija u tkivima od nepušača. Vrlo mala količina kadmija se izlučuje iz organizma putem urina i izmeta, a skladišti se u jetri u bubrezima gdje ostaje dugi niz godina. Ukoliko se konzumira hrana koja sadrži visoke koncentracije kadmija može doći do iritacije želuca čime dolazi do povraćanja i diareje te u nekim slučajevima i smrti. Konzumacijom hrane koja sadrži kadmij u nižim koncentracijama kroz dulji vremenski period, dolazi do nakupljanja kadmija u bubrezima što ih na koncu oštećuje te dolazi do slabljenja kostiju što dovodi do njihova lakog pucanja. Poznati su i slučajevi raka pluća kod radnika izloženih visokim koncentracijama kadmija u zraku.⁴²

Telurij, Te, se nalazi u sastavu orašastih plodova, češnjaka, ribe te nekih mliječnih proizvoda. Kada dospije u ljudski organizam, akumulira se u bubrezima, jetri, mozgu i testisima. Zabilježeno je da biljke koje apsorbiraju selenij, također apsorbiraju i telurij iz tla. Povišene koncentracije ovog metala u organizmu uzrokuju slabost, vrtoglavicu, povraćanje, metalni okus u ustima te gubitak apetita.^{43,44}

Barij, Ba, u obliku soli poput barijeva sulfata $BaSO_4$ ili $BaCO_3$ prisutan je u vodi i rudama. Barijeve soli, uključujući sulfat i karbonat koriste se za proizvodnju boja, cigli, pločica, stakla te u industriji nafte i plina, rafinerijama ulja itd. Obzirom na prisutnost u tlu (15 – 3500 ppm) i vodi (< 10 ppm) posljedično je prisutan u visokim koncentracijama u životinjskim organizmima poput riba te biljnima poput morskih algi te orašastim plodovima, posebice brazilskim oraščićima. U pravilu, koncentracije barija koje se unose u organizam hranom i vodom nisu opasne po zdravlje, osim ako se konzumira hrana i voda u blizini odlagališta opasnog otpada. Nadalje, do trovanja najčešće dolazi u industrijskim pogonima gdje je osoba izložena barijevom karbonatu ili barijevom kloridu u zraku. Velike količine barija u organizmu uzrokuju povraćanje, grčeve u abdomenu, teško disanje, povišen ili snižen krvni tlak, poremećaj otkucaja srca te hipokalemiju.⁴⁵

Talij, Tl, prirodno prisutan u sastavu Zemljine kore, koristi se u proizvodnji elektroničkih uređaja i školpki. U organizam dospijeva hranom i vodom koja je onečišćena uslijed ispuštanja

velikih količina talija iz termoelektrana na ugljen ili tvornica cementa. Kao i kod kadmija, pušači imaju gotovo dvostruko više talija prisutnog u organizmu od nepušača. Letalna količina talija za odraslu osobu iznosi 1 gram, a uzrokuje opadanje kose, povraćanje, oštećuje živčani sustav, pluća, jetru i bubrege.^{43,46}

Olovo, Pb, u organizam ulazi udisanjem ili oralnim putem. Vodene cijevi, boja za zidove, premazi posuđa, baterije i metci samo su neki od stvari iz okoliša koje i danas sadrže znatne količine olova. Razina iznad $5 \mu\text{g dL}^{-1}$ u krvi znači da je osoba bila izložena olovu. Kod odraslih osoba izloženost ovom metalu uzrokuje reproduktivne poteškoće, visoki krvni tlak, probleme s pamćenjem i koncentracijom, oštećenje živaca te slabost u mišićima i zglobovima. U manjim količinama nije smrtonosno, no svakako ostavlja posljedice te smanjuje kvalitetu i trajanje života osobe.^{47,48}

Bizmut, Bi, svoju upotrebu osim u industriji pronalazi i u medicini. U obliku bizmutovog subsalicilata i subcitrata koristi se za mučninu, čir na želudcu i gastritis. Budući da se takva vrsta lijeka prodaje uglavnom bez recepta, česti su slučajevi trovanja bizmutom iz ovog izvora. Najviše pogađa bubrege, jetru mozak i kosti, a simptomi trovanja uključuju bolove u abdomenu, promjene u ponašanju, koncentraciji i pamćenju te poteškoće prilikom kretanja. U industriji, ovaj metal se koristi za proizvodnju legura, keramike, katalizatora, kozmetike, boja i lijekova a osobe izložene bizmutu u tom obliku rijetko se mogu otrovati.^{49,50}

Uranij, U, koristi se za proizvodnju obogaćenog uranija koji se koristi za proizvodnju goriva nuklearnih elektrana. Nusprodukt tog procesa je nastajanje osiromašenog uranija koji se koristi u proizvodnji upravljačkih ploča helikoptera i zrakolova te u vojnoj industriji za izradu oklopnih vozila i metaka. Uslijed vulkanskih erupcija i erozija dospijeva u tlo i vodu. Nadalje, područja u blizini industrija koje uključuju preradu uranija zagađuju okoliš velikim količinama ovog metala. Budući da se više koncentracije uranija mogu naći u takvom tlu, a posljedično i u hrani, u ljudski organizam najčešće dospijeva putem neoprano korjenastog povrća. U tijelu, uranij se smješta u jetru i bubrege koje najviše oštećuje, a većina ga se ugrađuje u kosti gdje ostaje prisutan i do 200 dana.⁵¹

2.4. Metode atomske spektrometrije

Metode atomske spektrometrije koriste za kvalitativno i kvantitativno određivanje više od 70 elemenata. Elemente je moguće detektirati u koncentracijama od ppm (eng. *Parts per million*) do ppb (eng. *Parts per billion*). Vrlo su raširene i primjenjivanje metode zbog svoje brzine,

praktičnosti te vrlo visoke selektivnosti. Odlučujući korak u procesu analize metodama atomske spektrometrije jest sama atomizacija analita, odnosno pretvorba/prevođenje otopine uzorka analita u plinovito stanje u kojem su atomi i ioni međusobno dobro udaljeni. O efikasnosti i reproducibilnosti upravo tog koraka ovisit će osjetljivost, preciznost i točnost odabrane metode. Kao izvor zračenja mogu se koristiti plazma, plamen ili laser. Detaljnije će biti opisana metoda koje koristi plazmu kao izvor zračenja korištena u okviru ovog diplomskog rada.⁵²

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

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) omogućava multielementnu analizu uz niske detekcijske granice. U plazmi kao izvoru uzorak disocira do atoma i iona. Plazma je ionizirani plin, odnosno vodljiva smjesa iona i elektrona. Najčešće se koristi plazma argona u kojoj su glavne vodljive vrste ioni argona te elektroni, a nešto manji doprinos imaju kationi iz uzorka. Temperatura koju plazma doseže jest između 6000 i 10000 K. Izvor induktivno spregnute plazme sastoji se od plazma plamenika, indukcijske zavojnice, sustava za regulaciju protoka argona te radiofrekvencijskog generatora. Plazma nastaje tako što kroz plamenik prolazi argon, a zavojnica pri vrhu plamenika priključena je na radiofrekvencijski generator koji stvara izmjenično magnetsko polje. Nastajanje slobodnih elektrona u argonu posljedica je iskrenja, a nastali slobodni elektroni ostaju u magnetskom polju i ubrzavaju, čime uzrokuju daljnju ionizaciju argona i oblikovanje plazme. Prodirlanjem aerosola koji nosi uzorak u plazmu, nastaje kanal kroz središte izvora. Još neke od vrlo važnih značajki ICP izvora jest efikasna ekscitacija i ionizacija, izostajanje kemijskih interferencija, linijski spektar argona te kontinuirani spektar od rekombinacijskog i zapornog zračenja.

Otopine uzorka uvode se raspršivačem te ioni prolaskom kroz središnji kanal plazme ulaze u spektrometar masa. Ioni se odjeljuju najčešće pomoću kvadrupolnog analizatora prema omjeru mase i naboja, nakon čega dolaze na detektor. Kvadrupolni analizator sastoji se od četiri cilindrične elektrode spojene u paru na koje se primjenjuje izmjenični i istosmjerni potencijal s pomakom u fazi 180 stupnjeva. Ioni koji se gibaju stabilnom putanjom i određenog su omjera m/z su propušteni do detektora, odnosno prolaze kroz nastalo oscilirajuće električno polje. Kombinacijom istosmjernog i izmjeničnog potencijala postiže se učinak 'narrow-band' filtra, te su ioni uskog raspona m/z propušteni kroz analizator do detektora. Metoda ICP-MS ima široku

primjenu u analizi uzoraka iz okoliša, u biološkim i medicinskim istraživanjima, u industriji poluvodiča i elektronike te u mnogim drugim područjima.

Nedostatci ove metode su visoka cijena, spektralne interferencije, ograničenost na $< 0,2\%$ otopljene krutine te nova metodologija koju zahtijeva.⁵²

2.5. Mikrovalno potpomognuta razgradnja

Mikrovalno potpomognuta razgradnja je izrazito efikasna i brza metoda prevođenja krutih uzoraka u otopinu prikladnu za analizu metodama atomske spektrometrije. Provodi se u teflonskim spremnicima u koji se prvo stavi krutina te tekući reagens, nakon čega se spremnik hermetički zatvori te stavi na postolje u mikrovalnu pećnicu. Najčešće se koriste posude PTFE materijala koje propuštaju mikrovalno zračenje te su kemijski inertne za reagense i krutine koje se koriste. Također glatke su i hidrofobne površine kako bi se smanjila mogućnost unakrsne kontaminacije te olakšava čišćenje samih posuda nakon korištenja. Tekući reagensi koji se uobičajeno koriste uključuju sumpornu kiselinu, klorovodičnu kiselinu, dušičnu kiselinu i vodikov peroksid. Proces mikrovalnog razaranja uzorka odvija se pod povišenim tlakom i temperaturom stoga je potrebno za vrijeme procesa kontrolirati i nadzirati ta dva parametra.

Nakon što je prošlo dovoljno vremena za potpuno razaranje krutog uzorka, slijedi uklanjanje snage mikrovalova, hlađenje te dekantiranje i filtracija otopine analita iz spremnika te daljnja analiza nekom od već navedenih metoda. Zagrijavanje otopine analita posljedica je povećanih rotacija molekula i iona uzrokovanih mikrovalnim zračenjem.

Ovakav način pripreme otopine uzorka je brz te se lako izbjegava kontaminacija i gubitak hlapljivih tvari. Nadalje, pronalazi svoju primjenu u industriji kao što su prehrambena i farmaceutska te industrija metala, u analizi okoliša, medicini, poljoprivredi...

Nedostatak postupka mikrovalno potpomognutog razaranja jest rizik od pucanja ili eksplozije hermetički zatvorenih posuda u kojima se nalaze uzorci. Potrebna je specijalizirana oprema i dobra organizacija rada. Budući da se kao reagensi koriste jake kiseline potrebno je biti na oprezan prilikom rukovanja, kao i prilikom rukovanja samim instrumentom.⁵²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Tijekom pripreve uzoraka i izvedbe mjerenja korištene su sljedeće kemikalije:

Dušična kiselina, HNO₃ konc. ($w = 60\%$) (Kemika)

Vodikov peroksid, H₂O₂ konc. ($w = 30\%$) (Kemika)

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

Deionizirana voda visoke čistoće, specifične otpornosti $\geq 18\text{ M}\Omega\text{ cm}$

Kikiriki maslac, interni standard SRM 2387

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

3.2. Opis instrumenta

3.2.1. Mikrovalno potpomognuto razaranje uzorka

Za mikrovalno potpomognutu razgradnju uzoraka kurkume i mača zelenog čaja korišten je uređaj ETHOS X Microwave Extraction System for Environmental Laboratories, Milestone prema programu prikazanom u Tablici 1.

Tablica 1. Uvjeti mikrovalnog razaranja.

	t [min]	P [W]	t [°C]
1	20	60 %	110
2	20	75 %	170
3	20	50 %	120

3.3. Uzorci

Uzorci koštice badema i koštice marelice komercijalno su dostupni na hrvatskom tržištu. Koštice badema porijeklom su iz Španjolske dok su koštice marelice porijeklom iz Uzbekistana. Svi uzorci su prije daljnje analize usitnjeni u tarioniku te sušeni 24 sata na 110 °C.

3.4. Postupak za mikrovalno potpomognutu razgradnju uzoraka

U postupku razgradnje uzoraka korištenje su reakcijske posude od teflona (PTFE) koje su prije svakog postupka razaranje očišćene s HNO₃ ($w = 60\%$) te isprane deioniziranom vodom. Izvagano je od 0,20 g do 0,25 g uzoraka usitnjenih koštica badema i koštica marelice.

Korištene su četiri različite smjese reagensa u različitim volumnim udjelima za dobivanje optimalnih uvjeta razgradnje:

- A: 6 mL HNO₃ (60%)
- B: 6 mL HNO_{3(aq)} (50:50 v/v)
- C: 6 mL HNO₃ (60%) + 3 mL H₂O₂ (30%)
- D: 6 mL HNO_{3(aq)} (50:50 v/v) + 3 mL H₂O₂ (30%)

Nakon mikrovalno potpomognute razgradnje uzoraka, otopine su filtrirane i prebačene u odmjerne tikvice od 25 mL te nadopunjene deioniziranom vodom do oznake. Slijepe probe su pripravljene za analizu na isti način i istovremeno kao i uzorci koštice badema i marelice. Uzorci su pohranjeni na hladno, tamno i suho mjesto.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Elementna analiza koštice badema

4.1.1. Optimiranje postupka

Uz prethodno mikrovalno potpomognutu razgradnju, provedena je elementna analiza uzoraka koštice badema metodom ICP-MS. Za razgradnju uzorka, u ovom radu, korištena je dušična kiselina te smjese dušične kiseline i vodikovog peroksida. Na razgradnju uzorka, osim same pripreme uzorka, utječe i odabir reagensa, stoga su reagensi korišteni u različitim volumnim udjelima i koncentracijama. Razaranje je provedeno pri četiri različita uvjeta u svrhu određivanja optimalnih uvjeta koji daju najbolje rezultate elementne analize: A - 6,0 mL HNO₃ (60 %), B - 6,0 mL HNO_{3(aq)} (50:50 v/v), C - 6,0 mL HNO₃ (60%) + 3,0 mL H₂O₂ (30 %), D - 6,0 mL HNO_{3(aq)} (50:50 v/v) + 3,0 mL H₂O₂ (30 %). Istovremeno s uzorcima pri jednakim uvjetima razaranja, provedeno je i mikrovalno potpomognuto razaranje certificiranog referentnog materijala⁵³, kikiriki maslaca (SRM 2387). Dobivene vrijednosti različitih uvjeta razaranja uspoređene su s certificiranim vrijednostima na temelju čega su odabrani optimalni uvjeti koji su korišteni u daljnjem radu. U tablici 2 dani su rezultati elementne analize referentnog materijala (kikiriki maslaca, SRM 2387) te njihova usporedba s certificiranim vrijednostima. U tablici 3 prikazani su rezultati masenih udjela elemenata u miligramima po kilogramu u uzorku koštice badema B1 pri različitim uvjetima razaranja. Za vrijednosti detekcijskih granica uzete su prethodno utvrđene vrijednosti.⁵⁴

Tablica 2. Rezultati elementne analize referentnog materijala kikiriki maslaca, SRM 2387, iskazani u mg kg⁻¹ nakon mikrovalno potpomognutog razaranja pri različitim uvjetima razgradnje te usporedba s certificiranim vrijednostima.

Element	Reagens				Certificiran a vrijednost
	A: HNO ₃ (60%)	B: HNO _{3(aq)} (50:50 v/v)	C: HNO ₃ (60%) + H ₂ O ₂ (30 %)	D: HNO _{3(aq)} (50:50 v/v) + H ₂ O ₂ (30 %)	
Li	<LOD	0,029	<LOD	<LOD	-
Be	0,0022	0,0049	<LOD	0,0004	-
Na	4098	4228	4427	4321	4890 ± 140
Mg	1359	1392	1479	1467	1680 ± 70
Al	<LOD	1,5	2,59	3,97	-
K	5027	5134	5436	5338	6070 ± 200
Ca	294	331	363	360	411 ± 18
V	<LOD	<LOD	<LOD	0,034	-
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	4,77	-
Mn	12,8	13,5	14	14,4	16,0 ± 0,6
Fe	<LOD	11,7	11,8	30,9	16,4 ± 0,8
Co	<LOD	0,019	0,0684	0,0186	-
Ni	<LOD	1,04	0,592	1,59	-
Cu	2,75	4,66	3,69	4,58	4,93 ± 0,15
Zn	19	21,2	22,3	22,1	26,3 ± 1,1
Ga	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Se	<LOD	<LOD	0,177	0,54	-
Rb	4,86	4,86	5,1	5,09	-
Sr	1,22	1,59	1,62	1,67	-
Mo	0,395	0,649	0,869	1,45	-
Ag	1,59	0,436	<LOD	0,076	-
Cd	0,0166	0,0396	0,0342	0,0326	-
Te	<LOD	<LOD	<LOD	0,0058	-
Ba	1,094	1,33	1,4	1,43	-
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Bi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
U	<LOD	<LOD	<LOD	0,00056	-

Dobiveni rezultati elementne analize referentnog materijala vrlo dobro se slažu s certificiranim vrijednostima u uvjetima mikrovalno potpomognute razgradnje uz smjesu dušične kiseline i vodikovog peroksida. Iz tog razloga, ta dva različita uvjeta razgradnje smatraju se optimalnim te se može zaključiti kako daju najbolje rezultate i za analizirane uzorke koštica badema i

koštica marelice. Stoga dalje u radu za grafičke prikaze i usporedbe koriste se dobiveni rezultati ovih dvaju analiza, dok će tablično biti prikazani svi rezultati.

Tablica 3. Maseni udjeli elemenata iskazani u mg kg⁻¹ u uzorku koštice badema B1 nakon mikrovalno potpomognute razgradnje pri različim uvjetima.

Element	Reagens			
	A: HNO ₃ (60%)	B: HNO _{3(aq)} (50:50 v/v)	C: HNO ₃ (60%)+ H ₂ O ₂ (30 %)	D: HNO _{3(aq)} (50:50 v/v) + H ₂ O ₂ (30 %)
Li	<LOD	0,015	<LOD	<LOD
Be	0,0006	0,001	<LOD	0,0085
Na	<LOD	<LOD	78,6	<LOD
Mg	2204	1963	2212	2243
Al	3,26	4,48	1,49	2,86
K	6532	5747	6264	6542
Ca	2412	2182	2625	2434
V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	12,9	11,7	12,6	13,6
Fe	76,6	83,8	26,4	28,3
Co	<LOD	0,0639	0,0159	0,000048
Ni	<LOD	<LOD	0,392	<LOD
Cu	9,39	9,11	9,38	10,1
Zn	32,2	30,8	30,3	32,6
Ga	<LOD	<LOD	<LOD	0,101
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	<LOD	0,101	0,171	0,11
Rb	4,43	3,93	4,48	4,11
Sr	36,7	39,3	47,7	53,9
Mo	0,139	0,141	0,375	0,207
Ag	<LOD	0,902	<LOD	0,243
Cd	<LOD	0,0116	<LOD	<LOD
Te	<LOD	<LOD	0,00006	<LOD
Ba	7,33	6,46	8,63	7,04
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
U	0,00523	0,00381	<LOD	0,00144

Tablica 4. Maseni udjeli elemenata iskazani u mg kg^{-1} u uzorku koštice badema B2 nakon mikrovalno potpomognute razgradnje pri različim uvjetima.

Element	Reagens			
	A: HNO_3 (60%)	B: $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v)	C: HNO_3 (60%)+ H_2O_2 (30 %)	D: $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)
Li	<LOD	<LOD	<LOD	0,43
Be	<LOD	0,0006	<LOD	<LOD
Na	<LOD	<LOD	55,4	1266
Mg	1908	1866	1868	1879
Al	<LOD	1,0	3,42	3,09
K	6604	6533	6689	6817
Ca	2293	2283	2499	2355
V	<LOD	<LOD	0,0071	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	11,5	11,7	12,6	12,3
Fe	22,5	25,9	30,6	22,9
Co	0,0274	0,0639	0,031	0,0217
Ni	<LOD	0,112	0,571	<LOD
Cu	8,08	9,01	9,26	9,06
Zn	31,2	32,4	30,5	34,2
Ga	<LOD	<LOD	<LOD	0,016
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	<LOD	0,1	<LOD	0,182
Rb	6,96	7,09	7,53	6,96
Sr	15,2	15,4	16,4	15
Mo	0,12	0,245	0,194	0,131
Ag	0,094	0,117	<LOD	0,025
Cd	<LOD	0,0116	<LOD	<LOD
Te	<LOD	0,00009	<LOD	<LOD
Ba	2,4	2,42	2,42	2,54
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
U	<LOD	<LOD	<LOD	0,00012

Tablica 5. Srednja vrijednost masenih udjela makroelemenata iskazanih u mg kg^{-1} za uzorke koštica badema B1 i B2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognute razgradnje C (HNO_3 (60 %) + H_2O_2 (30 %)) i D ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)).

Element	Uzorak B1	Uzorak B2
Na	39,3	660,7
Mg	2227,5	1873,5
K	6403	6753
Ca	2529,5	2427

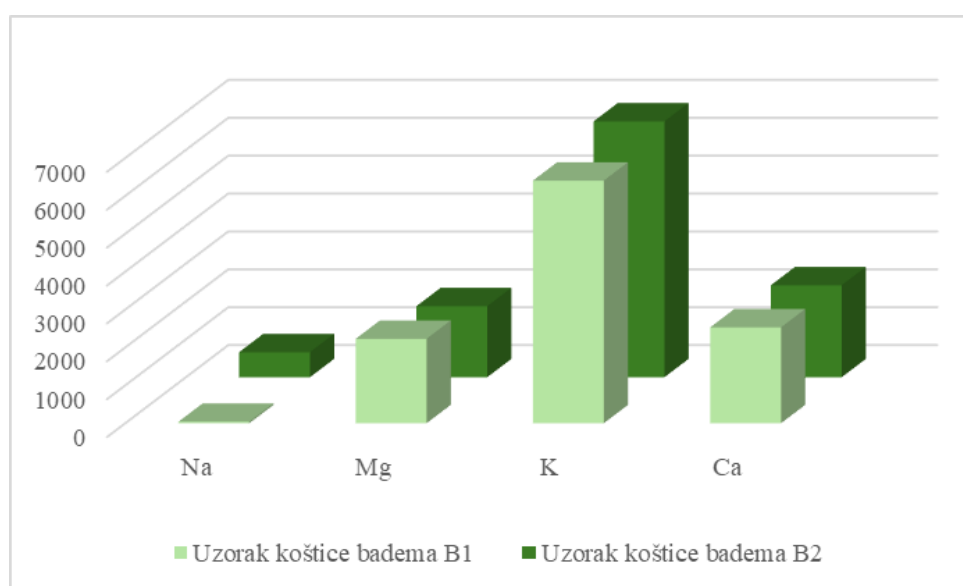
Dobiveni rezultati usporedivi su s literaturnim podacima. Prema F. Saura-Calixto i sur. maseni udio natrija u koštici badema (za različite analizirane vrste badema) iznosi od 40,8 do 120,4 mg kg^{-1} .⁵⁵ Ibourki i sur. su pri elementnom profiliranju 10 različitih genotipa koštica badema uzgojenih na jugu Maroka odredili maseni udio natrija između 150,7 mg kg^{-1} i 283,9 mg kg^{-1} .⁵⁶ U ovom eksperimentu dobivene su vrijednosti za Na 39,3 mg kg^{-1} koja odgovara literaturnim podacima dok visoka vrijednost dobivena za uzorak koštice badema B2 od 660,7 mg kg^{-1} jako odstupa od literaturnih rezultata za natrij dobivenih drugim uvjetima razaranja uzoraka.

Prema rezultatima A. Piscopo i sur. maseni udio magnezija u košticama badema iznosi između 1541,5 mg kg^{-1} i 2758,7 mg kg^{-1} , kod F. Saura-Calixto i sur. iznosi 2390,0 mg kg^{-1} i 2800,0 mg kg^{-1} dok su N. Kalogiouri i sur. odredili maseni udio magnezija u košticama badema dostupnih na grčkom tržištu između 1150 mg kg^{-1} i 1681 mg kg^{-1} .^{2,55,57} Eksperimentalni rezultati u ovom radu za magnezij iznose 2227,5 mg kg^{-1} i 1873,5 mg kg^{-1} te se slažu s podacima dostupnima u literaturi uz manja odstupanja.

Za makroelement kalij u već spomenutim literaturnim izvorima dobivene su vrijednosti od 5716,1 mg kg^{-1} do 7856,4 mg kg^{-1} te od 6490,0 mg kg^{-1} do 9390,0 mg kg^{-1} .^{2,55} Eksperimentalni podatci za uzorke koštica badema iznose 6403,0 mg kg^{-1} i 6753,0 mg kg^{-1} što odgovara intervalima vrijednosti navedenima u literaturi.

Literaturne vrijednosti masenog udjela kalcija u koštici badema iznosi između 89,97 mg kg^{-1} i 1756,8 mg kg^{-1} , između 2180 mg kg^{-1} i 2990 mg kg^{-1} , te od 817 mg kg^{-1} do 1439 mg kg^{-1} .^{2,55,57} S eksperimentalnim rezultatima najbolje se slažu rezultati koje su dobili Saura-Calixto i sur. jer su dobivene vrijednosti 2529,5 mg kg^{-1} i 2427 mg kg^{-1} .

U radu N. Kalogiouri i sur. osim koštice badema, metodom ICP–AES, provedena je elementna analiza koštice pistacije, oraha i lješnjaka dostupnih na grčkom tržištu. Za usporedbu, zastupljenost magnezija u navedenim košticama iznosila je, redom, 112 – 718 mg kg⁻¹, 573 - 901 mg kg⁻¹ te 688 – 883 mg kg⁻¹. Znatna razlika u zastupljenosti magnezija u odnosu na ostale spomenute koštice, košticu badema čini izvrsnim i bogatim izvorom tog elementa. Nadalje, zastupljenost kalcija kod koštice badema i lješnjaka je pokazala približne vrijednosti; 817 – 1739 mg kg⁻¹ za košticu badema te 738 – 1265 mg kg⁻¹ za košticu lješnjaka.⁵⁷ Podatci iz Tablice 5. radi preglednosti grafički su prikazani na Slici 1.



Slika 1. Grafički prikaz masenih udjela makroelemenata iz Tablice 5.

Tablica 6. Srednja vrijednost masenih udjela mikroelemenata iskazanih u mg kg^{-1} za uzorke koštica badema B1 i B2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognute razgradnje C (HNO_3 (60 %) + H_2O_2 (30 %) i D ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30%)).

Element	Uzorak B1	Uzorak B2
Mn	13,1	12,45
Fe	27,35	26,75
Cu	9,74	9,16
Zn	31,45	32,35
Al	2,175	3,255
Rb	4,295	7,245
Sr	50,8	15,7
Ba	7,835	2,48

Prema rezultatima A. Piscopa i sur. udio mangana u analiziranim uzorcima koštica badema iznosi između $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ i $13,9 \text{ mg kg}^{-1}$, kod F. Saura – Calixto i sur. između $12,0 \text{ mg kg}^{-1}$ i $18,0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je kod N. Kalogiouri iznosi $9,21 - 31,5 \text{ mg kg}^{-1}$.^{2,55,57} Podatci navedeni u literaturi podudaraju se s rezultatima dobivenim u okviru ovog rada, a taj maseni udio za analizirane uzorke badema iznosi $13,1 \text{ mg kg}^{-1}$ i $12,45 \text{ mg kg}^{-1}$. Sadržaj mangana u košticama badema N. Kalogouri i sur. usporedili su sa sadržajem mangana u košticama pistacije, oraha i lješnjaka. U košticama pistacije maseni udio mangana iznosi $6,98 - 19,4 \text{ mg kg}^{-1}$, u košticama oraha $5,86 - 23,1 \text{ mg kg}^{-1}$ te u košticama lješnjaka $0,57 - 33,2 \text{ mg kg}^{-1}$.⁵⁷ Sve četiri navedene vrste koštica imaju podjednake raspone masenog udjela mangana, što ih čini ravnopravnim izvorima ranije spomenutog elementa.

Prema F. Saura – Calixto i sur. maseni udio željeza u košticama badema iznosi $31,0 - 44,0 \text{ mg kg}^{-1}$ prema A. Piscopo taj iznos jest $34,5 - 55,4 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je prema N. Kalogiouri $29,8 - 68,2 \text{ mg kg}^{-1}$.^{55,2,57} U ovom eksperimentu, maseni udio željeza u uzorcima koštica badema iznosi $27,35 \text{ mg kg}^{-1}$ i $26,75 \text{ mg kg}^{-1}$, što se u prikazanom donekle, no ne i potpuno podudara s donjom granicom rezultata koji su dobili N. Kalogiouri i sur. Maseni udio željeza u košticama pistacije iznosi $4,25 - 26,6 \text{ mg kg}^{-1}$, košticama oraha $19,3 - 56,8 \text{ mg kg}^{-1}$ i u košticama lješnjaka $27,0 - 64,0 \text{ mg kg}^{-1}$ što sve ove vrste koštica čini izvrsnim izvorom željeza u navedenoj hrani.⁵⁷

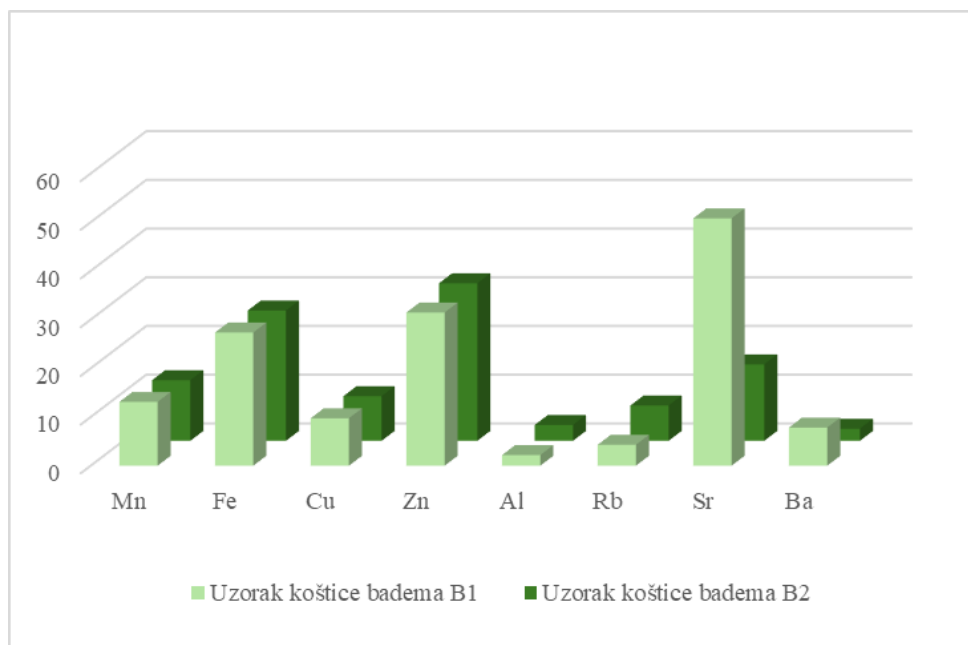
M. Woźniak i sur. u svome su eksperimentu su odredili udio bakra u koštici badema $9,89 \pm 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$, prema N. Kalogiouriju i sur. taj je udio iznosio $7,24 - 15,0 \text{ mg kg}^{-1}$ dok je prema F. Saura-Calixto i sur. udio bakra u koštici badema $9,0 - 13,0 \text{ mg kg}^{-1}$.^{58,57,55} U ovom radu, zastupljenost bakra iznosila je $9,16 \text{ mg kg}^{-1}$ i $9,74 \text{ mg kg}^{-1}$ što ulazi u okvire dobivenih vrijednosti ranije spomenutih literaturnih izvora. Važno je istaknuti da dnevna preporučena doza bakra iznosi $900 \mu\text{g}$ dok je gornja granica $0,01 \text{ g}$ dnevno, prema smjernicama *Food and Nutrition Board, Institute of Medicine*⁵⁹. Nadalje, dobivene vrijednosti bakra za košticu badema mogu se usporediti i s rezultatima dobivenima za druge vrste koštica koje su svom radu odredili M. Woźniak i sur. Tako je, primjerice, u koštici lješnjaka i pistacije zastupljenost bakra $16,80 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$, odnosno $8,98 \pm 0,08 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je kod indijskog oraščića maseni udio bakra čak $23,08 \pm 0,54 \text{ mg kg}^{-1}$.⁵⁸ Eksperimentalno dobivena zastupljenost bakra u koštici badema najbližnja je onoj koštice pistacije.

F. Saura – Calixto i sur. za maseni udio cinka odredili su iznos $30,0 - 41,0 \text{ mg kg}^{-1}$, kod M. Woźniaka i sur. taj je udio $37,82 \pm 0,11 \text{ mg kg}^{-1}$, a prema R. Moodley i sur. udio je iznosio $49,72 \pm 0,09 \text{ mg kg}^{-1}$.^{55,58,7} Prema Tablici 6. udio cinka u analiziranim košticama badema iznosi $32,35 \text{ mg kg}^{-1}$ i $31,45 \text{ mg kg}^{-1}$, što se najbolje podudara s prvim literaturnim izvorom. Osim za košticu badema, M. Woźniak i sur. prikazali su rezultate za još osam različitih orašastih plodova i koštica. Obzirom na sadržaj cinka, posebno se ističu koštice pinjola s masenim udjelom od $73,24 \pm 0,79 \text{ mg kg}^{-1}$ te makadamija čiji je dobiveni maseni udio cinka $22,87 \pm 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$.⁵⁸ Gornja granica za dnevni unos cinka u organizam odrasle osobe iznosi 40 mg .⁵⁹

Maseni udio aluminijskog elementa, dan je samo kod autora N. Kalogiouri i sur. a iznosio je $1,17 - 3,82 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u ovom eksperimentalnom radu taj udio $2,175 \text{ mg kg}^{-1}$ i $3,255 \text{ mg kg}^{-1}$. Dobivene vrijednosti udjela aluminijskog elementa u koštici badema mogu se usporediti s vrijednostima koje su Kalogiouri i sur. prikazali za koštice pistacije, oraha i lješnjaka, a iznose redom: $0,85 - 3,00 \text{ mg kg}^{-1}$, $1,50 - 2,98 \text{ mg kg}^{-1}$, $1,28 - 3,04 \text{ mg kg}^{-1}$.⁵⁷ Sve četiri vrste koštica imaju podjednake raspone udjela zastupljenosti aluminijskog elementa, te ni jedna vrsta nema zabrinjavajuće povišenu količinu ovog elementa.

Za ostatak mikroelemenata, rubidij, stroncij i barij nisu pronađeni literaturni izvori prema kojima bi se usporedili dobiveni rezultati u okviru ovog diplomskog rada, no usporedbom s ostalim elementima iz Tablice 6. može se zaključiti da njihov izuzetno mali maseni udio u koštici badema ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje prilikom konzumacije. Tako je zastupljenost rubidija $7,245 \text{ mg kg}^{-1}$ i $4,295 \text{ mg kg}^{-1}$, stroncija $15,7 \text{ mg kg}^{-1}$ i $50,8 \text{ mg kg}^{-1}$ i

barija 2,48 mg kg⁻¹ i 7,835 mg kg⁻¹. Kako bi se bolje uočio međusobni odnos masenih udjela analiziranih mikroelemenata prisutnih u malim masenim udjelima, podatci iz Tablice 6. prikazani su grafički na Slici 2.



Slika 2. Grafički prikaz masenih udjela mikroelemenata iz Tablice 6.

U Tablici 7. dana je srednja vrijednost masenih udjela elemenata u tragovima iskazanih u mg kg⁻¹ za uzorke koštica badema B1 i B2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognutog razaranja C (HNO₃ (60 %) + H₂O₂ (30 %)) i D (HNO_{3(aq)} (50:50 v/v) + H₂O₂ (30 %)).

Tablica 7. Srednja vrijednost masenih udjela elemenata u tragovima iskazanih u mg kg^{-1} za uzorke koštica badema B1 i B2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognutog razaranja C (HNO_3 (60 %) + H_2O_2 (30 %)) i D ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)).

Element	Uzorak B1	Uzorak B2
Cr	<LOD	<LOD
Co	0,0080	0,0264
Ni	0,1960	0,2855
Se	0,1405	0,0910
Mo	0,2910	0,1625
Li	<LOD	0,2150
Be	0,0043	<LOD
V	<LOD	0,0036
Ga	0,0505	0,0080
As	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	<LOD
Te	<LOD	<LOD
Tl	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD
Bi	<LOD	<LOD
U	0,0007	0,0001

Krom, jedan od elemenata u tragovima, prema rezultatima R. Moodley i sur. u košticama badema ima maseni udio $0,94 \pm 0,14 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je prema N. Kalogiouri i sur. taj udio $0,85 - 3,64 \text{ mg kg}^{-1}$.^{7,57} Prema istraživanju M. Woźniak i sur. udio Cr je ispod granica detekcije jednako kao i rezultat eksperimenta u ovom radu, a podatak u tablici je naveden kao <LOD (*eng. Limit of Detection*).⁵⁸ Za vrijednosti detekcijskih granica korištene su vrijednosti dobivene u prethodnim istraživanjima metodom ICP-MS.⁵⁴ U već spomenutim literaturnim izvorima koji su osim koštice badema provodili i elementnu analizu drugih koštica, nije zamijećena količina

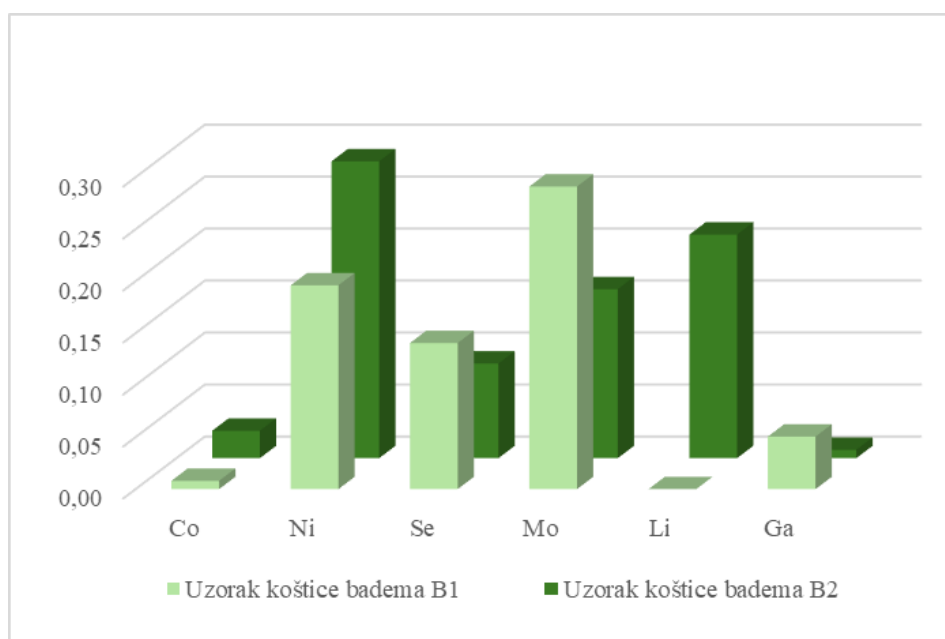
kroma koja bi se udjelom razlikovala od ostalih. Uglavnom su približnih, niskih, vrijednosti ili u nekim slučajevima također nižim od granice detekcije.

Maseni udio kobalta u koštici badema kod M. Woźniaka i sur. iznosio je $0,25 \pm 0,10 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je u ovom eksperimentalnom radu taj udio $0,0264 \text{ mg kg}^{-1}$ i $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$. Usporedbom rezultata za druge vrste koštica, prema M. Woźniaku i sur., koštica lješnjaka s masenim udjelom kobalta od $0,05 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ima približnu vrijednost onoj dobivenoj za košticu badema u ovom eksperimentalnom radu, dok je najveću zastupljenost imao brazilski oraščić s $1,80 \pm 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ kobalta.⁵⁸

Maseni udio nikla u košticama badema prema M. Woźniaku i sur. iznosio je $12,57 \pm 0,30 \text{ mg kg}^{-1}$. U košticama badema, prema Tablici 7. udjeli za nikal jesu $0,1960 \text{ mg kg}^{-1}$ i $0,2855 \text{ mg kg}^{-1}$ što je znatno manji iznos od literaturnog podatka. Među rezultatima koje su prikazali M. Woźniak i sur. najmanji maseni udio nikla imao je kikiriki $8,80 \pm 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$, a najveći indijski oraščić od $17,98 \pm 0,23 \text{ mg kg}^{-1}$.⁵⁸

R. Moodley i sur. za udio selenija u košticama badema odredili su iznos od $0,0039 \pm 0,0007 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je kod M. Woźniaka i sur. udio $0,98 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$.^{7,58} U ovom eksperimentalnom radu maseni udio selenija iznosio je $0,091 \text{ mg kg}^{-1}$ i $0,1405 \text{ mg kg}^{-1}$. Uspoređujući dobivene vrijednosti s onima iz literature, vidljive su značajne razlike u rezultatima, što ukazuje kako zastupljenost silicija znatno varira ovisno o korištenoj analitičkoj metodi, podneblju uzgoja i vrsti tla. Nadalje, kod oba navedena autora brazilski oraščić imao je znatno veći maseni udio selenija u odnosu na ostale analizirane vrste koštica, $11,27 \pm 0,52 \text{ mg kg}^{-1}$ i $36,1 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$.^{58,7}

Kod ostalih elementa iz Tablice 7. valja istaknuti kako su arsen, kadmij, telurij, talij, olovo i bizmut u količinama nižima od granice detekcije.⁵⁴ Osim toga, vanadij i uranij su zastupljeni u izuzetno malim količinama. Obzirom na ranije spomenute gornje razine unosa ovih metala te njihovu zastupljenost u košticama badema, može se zaključiti da konzumacijom koštica badema u razumnim količinama neće doći do trovanja ovim metalima. Rezultati elementne analize iz Tablice 7. prikazani su radi jasnijeg prikaza i grafički na Slici 3. izostavljajući pritom one koji su ispod granice detekcije.



Slika 3. Grafički prikaz masenih udjela elemenata u tragovima iz rezultata danih u Tablici 7.

4.2. Elementna analiza koštice marelice

Uz prethodno mikrovalno potpomognuto razaranje, provedena je elementna analiza uzoraka koštice marelice metodom ICP-MS. Kao i za prethodni uzorak koštice badema, za razgradnju korištena je dušična kiselina te smjese dušične kiseline i vodikovog peroksida. Korišteno je četiri različita uvjeta A - 6,0 mL HNO_3 (60 %), B - 6,0 mL $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v), C - 6,0 mL HNO_3 (60%) + 3,0 mL H_2O_2 (30 %), D - 6,0 mL $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + 3,0 mL H_2O_2 (30 %). Dobivene vrijednosti su osim u tablicama, radi bolje preglednosti, prikazane i grafički te uspoređene s podacima iz literature.

Tablica 8. Maseni udjeli elemenata iskazani u mg kg^{-1} u uzorku koštice marelice M1 nakon mikrovalno potpomognute razgradnje pri različim uvjetima.

Element	Reagens			
	A: HNO_3 (60%)	B: $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v)	C: HNO_3 (60%)+ H_2O_2 (30 %)	D: $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)
Li	<LOD	0,096	<LOD	0,432
Be	<LOD	0,0014	<LOD	0,0004
Na	<LOD	32,3	54,8	1382
Mg	1341	1785	1781	1717
Al	0,543	7,18	6,48	7,4
K	4463	6217	6094	5718
Ca	1024	1320	1409	1495
V	0,142	0,0076	0,0013	<LOD
Cr	22,5	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	9,39	6,56	7,19	6,88
Fe	112	24,1	24,7	19,5
Co	0,321	0,0415	<LOD	0,0053
Ni	24,2	0,31	0,59	<LOD
Cu	7,56	9,61	8,18	9,29
Zn	30,6	39,4	38,9	40,9
Ga	<LOD	0,135	<LOD	<LOD
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	<LOD	0,445	0,168	<LOD
Rb	3,43	5,24	4,84	4,24
Sr	11,3	14,9	16,1	16,2
Mo	3,61	0,583	0,946	0,759
Ag	<LOD	0,057	17,4	10,4
Cd	<LOD	0,0315	<LOD	<LOD
Te	0,0056	0,003	0,0015	<LOD
Ba	0,298	0,963	0,845	0,931
Tl	0,177	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	0,0956	<LOD	<LOD
Bi	<LOD	1,33	<LOD	5,16
U	0,00141	0,00127	0,0014	0,00127

Tablica 9. Maseni udjeli elemenata iskazani u mg kg^{-1} u uzorku koštice marelice M2 nakon mikrovalno potpomognute razgradnje pri različim uvjetima.

Element	Reagens			
	A: HNO_3 (60%)	B: $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v)	C: HNO_3 (60%)+ H_2O_2 (30 %)	D: $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)
Li	<LOD	0,072	<LOD	0,519
Be	<LOD	0,001	<LOD	0,0004
Na	<LOD	<LOD	<LOD	1422
Mg	1698	1777	1819	1941
Al	<LOD	0,469	0,618	5,02
K	4626	4635	4851	4981
Ca	1428	1551	1655	1802
V	0,37	0,072	<LOD	0,015
Cr	52,9	8,86	<LOD	1,29
Mn	26,6	10,2	7,43	8,76
Fe	273	64,6	16,5	27,1
Co	0,978	0,323	0,0028	0,075
Ni	102	18,4	1,32	2,86
Cu	7,03	10,1	8,82	11,7
Zn	37,5	44,9	41,8	56,1
Ga	<LOD	0,222	<LOD	0,309
As	0,0098	<LOD	<LOD	<LOD
Se	<LOD	0,345	0,54	0,178
Rb	3,9	3,78	3,82	4,08
Sr	60,8	57,3	62,2	63,6
Mo	6,8	1,48	0,477	0,828
Ag	<LOD	1,32	<LOD	0,214
Cd	<LOD	0,0181	<LOD	0,0112
Te	<LOD	0,00001	<LOD	<LOD
Ba	2,37	2,67	2,86	3,22
Tl	<LOD	<LOD	<LOD	0,04
Pb	<LOD	0,128	<LOD	0,0661
Bi	<LOD	9,07	<LOD	17,4
U	<LOD	0,0007	0,00467	0,00292

Tablica 10. Prosječna vrijednost masenih udjela makroelemenata iskazanih u mg kg^{-1} za uzorke koštica marelice M1 i M2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognute razgradnje C (HNO_3 (60 %) + H_2O_2 (30 %)) i D ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)).

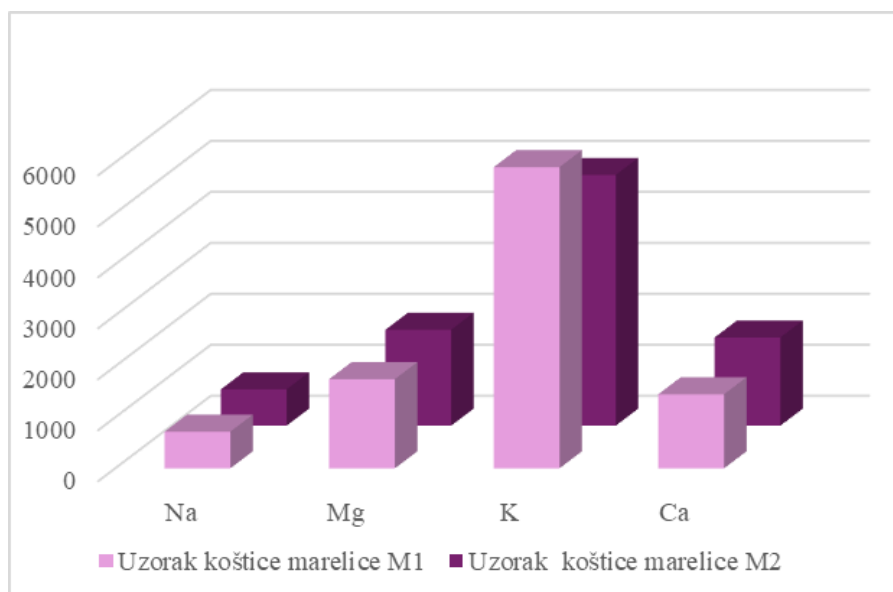
Element	Uzorak M1	Uzorak M2
Na	718,4	711,0
Mg	1749	1880
K	5906	4916
Ca	1452	1728,5

Dobiveni rezultati elementne analize koštica marelice prikazani u Tablici 10. mogu se usporediti s rezultatima elementne analize I. Gezera i sur. te M. Alpaslana i sur. Tako je za natrij, maseni udio u košticama marelice prema I. Gezeru i sur. iznosio $738,70 \pm 96,2 - 1344,7 \pm 43,9 \text{ mg kg}^{-1}$.⁶⁰ Kod M. Alpaslana i sur. maseni udio natrija u analiziranim košticama marelice je bio $368,0 - 352,0 \text{ mg kg}^{-1}$.⁶¹ U ovom eksperimentu, maseni udio natrija u košticama marelice iznosio je $711,0 \text{ mg kg}^{-1}$ i $718,4 \text{ mg kg}^{-1}$ što se djelomično podudara s rezultatima prvog autora.

Za sljedeći makroelement, magnezij, I. Gezer i sur. dobili su sljedeći raspon udjela: $1323,7 \pm 29,1 - 1960,1 \pm 53,2 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je kod M. Alpaslana i sur. taj raspon iznosio $1130,0 - 2900,0 \text{ mg kg}^{-1}$.^{60,61} Pri elementnoj analizi koštica marelica u ovom radu, maseni udio magnezija iznosio je $1749,0 \text{ mg kg}^{-1}$ i $1880,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Dobivena vrijednost podudara se s podacima danima u navedenoj literaturi.

Maseni udio kalija u košticama marelice kod M. Alpaslana i sur. iznosio je $4730,0 - 5700,0 \text{ mg kg}^{-1}$, prema I. Gezeru i sur. maseni udio kalija iznosio je $11055,1 \pm 115,5 - 91909,4 \pm 860,9 \text{ mg kg}^{-1}$.^{61,60} Eksperimentalna vrijednost masenog udjela kalija u uzorcima koštice marelice jest $4916,0 \text{ mg kg}^{-1}$ i $5906,0 \text{ mg kg}^{-1}$ što je približna vrijednost onoj koju su dobili Alpaslan i sur. te puno niža od one potonjeg autora. Dana razlika moguća je uslijed različitih izvedbi eksperimenta, uvjeta eksperimenta i na kraju, samog sastava koštica marelica.

Rezultati elementne analize I. Gezera i sur. pokazali su da je maseni udio kalcija u košticama marelice $1344,5 \pm 11,4 - 2909,6 \pm 137,3 \text{ mg kg}^{-1}$.⁶⁰ Uočena je podudarnost s eksperimentalnim rezultatom prikazanom u Tablici 10. koji iznosi $1452,0 \text{ mg kg}^{-1}$ i $1728,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Rezultati iz Tablice 9. za Na, Mg, K i Ca grafički su prikazani na Slici 3.



Slika 4. Grafički prikaz masenih udjela makroelemenata Na, Mg, K i Ca iz Tablice 9.

Tablica 11. Prosječna vrijednost masenih udjela mikroelemenata iskazanih u mg kg^{-1} za uzorke koštice marelice M1 i M2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognute razgradnje C (HNO_3 (60 %) + H_2O_2 (30 %)) i D ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (50:50 v/v) + H_2O_2 (30 %)).

Element	Uzorak M1	Uzorak M2
Mn	7,035	8,095
Fe	22,1	21,8
Ni	0,295	2,09
Cu	8,735	10,26
Zn	39,9	48,95
Al	6,94	2,819
Rb	4,54	3,95
Sr	16,15	62,9
Ag	13,9	0,107
Ba	0,888	3,04
Bi	2,58	8,7

Rezultati elementne analize koštice marelice prikazani u Tablici 11. mogu se usporediti s literaturnim podacima. Tako je, prema, I. Gezeru i sur., maseni udio mangana u košticama marelice $6,50 \pm 0,40 - 14,40 \pm 7,40 \text{ mg kg}^{-1}$, a prema M. Alpaslanu i sur. $4,80 \text{ mg kg}^{-1}$.^{60,61} Maseni udio mangana u analiziranim uzorcima koštice marelice iznosio je $7,035 \text{ mg kg}^{-1}$ i $8,095 \text{ mg kg}^{-1}$. Navedeni rezultat poklapa se s onim dobivenim u literaturnom izvoru.

Maseni udio željeza prema I. Gezeru i sur. iznosio je $30,20 \pm 4,40 - 45,20 \pm 13,90 \text{ mg kg}^{-1}$ dok je kod M. Alpaslana i sur. iznosila $21,40 - 28,20 \text{ mg kg}^{-1}$.^{60,61} U ovom eksperimentu maseni udio željeza u košticama marelice iznosio je $21,80 \text{ mg kg}^{-1}$ i $22,10 \text{ mg kg}^{-1}$, što odgovara rezultatima potonjeg autora.

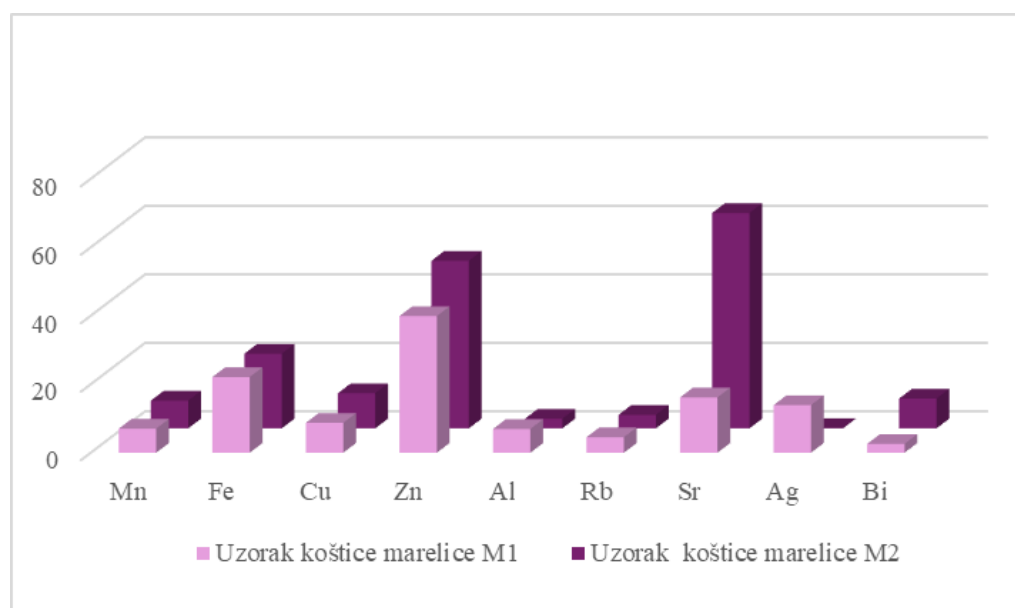
Za sljedeći element, nikal, M. Alpaslan i sur. dobili su maseni udio u košticama marelice od $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$, dok su I. Gezer i sur. dobili sljedeći raspon udjela: $0,60 \pm 0,10 - 4,50 \pm 2,70 \text{ mg kg}^{-1}$.^{61,60} Rezultati elementne analize u ovom radu daju vrijednost masenog udjela nikla u košticama marelice $0,295 \text{ mg kg}^{-1}$ i $2,09 \text{ mg kg}^{-1}$, što ulazi u raspon vrijednosti naveden u literaturi.

Prema I. Gezeru i sur. maseni udio bakra u košticama marelice iznosio je $10,30 - 22,0 \pm 2,10 \text{ mg kg}^{-1}$, a u ovom eksperimentalnom radu dobiven je nešto niži iznos, $8,735 \text{ mg kg}^{-1}$ i $10,26 \text{ mg kg}^{-1}$.⁶⁰

Za sadržaj cinka u košticama marelice, M. Alpaslan i sur. odredili su vrijednost $23,30 - 31,50 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je kod Gezera i sur. taj iznos bio $44,70 \pm 9,90 - 60,70 \pm 9,0 \text{ mg kg}^{-1}$.^{61,60} Prema Tablici 11. maseni udio cinka iznosi $39,90 \text{ mg kg}^{-1}$ i $48,95 \text{ mg kg}^{-1}$, što se najbolje slaže s rezultatima Gezera i sur. Navedene su vrijednosti nešto više u odnosu na prvog spomenutog autora.

Maseni udio aluminija u košticama marelice kod autora I. Gezera i sur. iznosio je $38,80 \pm 10,0 - 87,30 \pm 6,50 \text{ mg kg}^{-1}$ što je značajno puno veći iznos od onog dobivenog u eksperimentu, $2,819 \text{ mg kg}^{-1}$ i $6,94 \text{ mg kg}^{-1}$.⁶⁰ Navedeno odstupanje, osim provedbe eksperimenta i metode, može biti posljedica sastava tla na kojem su uzgojeni plodovi marelice i samog podneblja uzgoja ove voćke.

Zastupljenost rubidija, stroncija, srebra, barija i bizmuta nije navedeno u literaturi no iz prikazanih rezultata u Tablici 11. može se zaključiti kako njihov mali udio nije opasan po zdravlje prilikom konzumacije koštica marelice. Maseni udio rubidija je $3,95 \text{ mg kg}^{-1}$ i $4,54 \text{ mg kg}^{-1}$, stroncija $16,15 \text{ mg kg}^{-1}$ i $62,90 \text{ mg kg}^{-1}$, srebra $0,107 \text{ mg kg}^{-1}$ i $13,90 \text{ mg kg}^{-1}$, barija $0,888 \text{ mg kg}^{-1}$ i $3,04 \text{ mg kg}^{-1}$ te bizmuta $2,58 \text{ mg kg}^{-1}$ i $8,70 \text{ mg kg}^{-1}$. Grafički prikaz masenih udjela mikroelemenata iz Tablice 11 prikazan je na slici 5.



Slika 5. Grafički prikaz masenih udjela mikroelemenata iz Tablice 11.

U tablici 12. dani su rezultati analize za elemente u tragovima za uzorke koštica marelice M1 i M2.

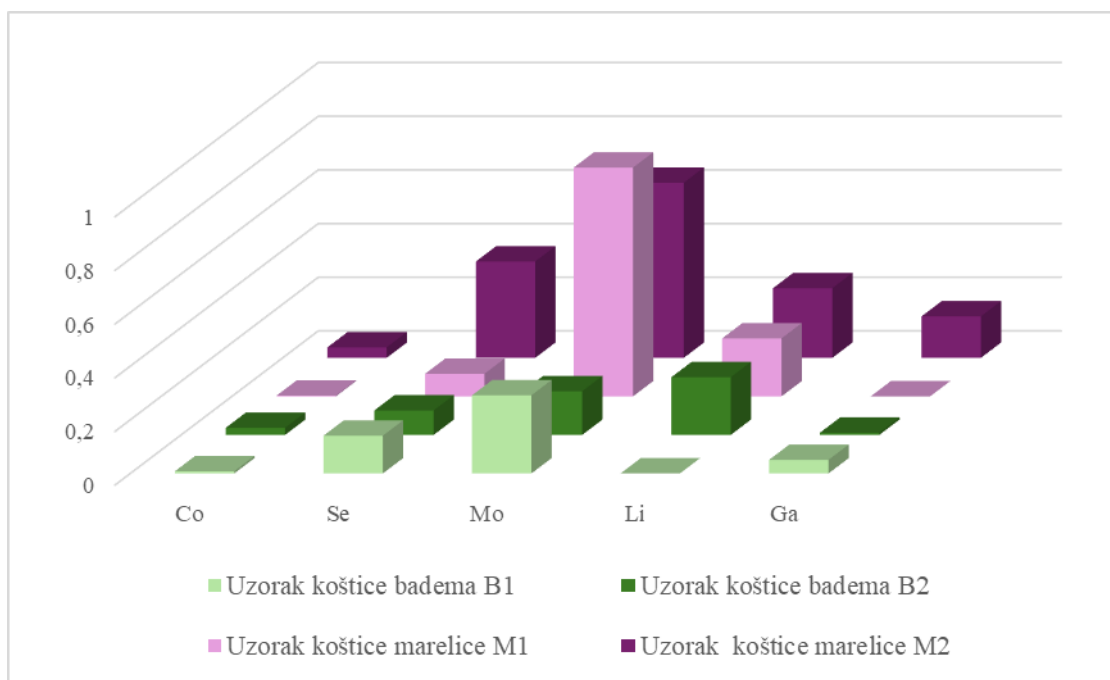
Tablica 12. Prosječna vrijednost masenih udjela elemenata u tragovima iskazanih u mg kg⁻¹ za uzorke koštica marelice M1 i M2 dobivenih u uvjetima mikrovalno potpomognute razgradnje C (HNO₃ (60 %) + H₂O₂ (30 %)) i D (HNO_{3(aq)} (50:50 v/v) + H₂O₂ (30 %)).

Element	Uzorak M1	Uzorak M2
Cr	<LOD	0,6450
Co	0,0027	0,0389
Se	0,0840	0,3590
Mo	0,8525	0,6525
Li	0,2160	0,2595
Be	0,0002	0,0002
V	0,0007	0,0075
Ga	<LOD	0,1545
As	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	0,0056
Te	0,0008	<LOD
Tl	<LOD	0,0200
Pb	<LOD	0,0331
U	0,0013	0,0038

Elementi navedeni u Tablici 12., u uzorcima koštice marelice nalaze se u tragovima, a neki su ispod granice detekcije. Prema I. Gezeru i sur. maseni udio kroma u košticama marelice iznosio je $3,50 \pm 2,70 - 5,70 \pm 5,30$ mg kg⁻¹ a u ovom eksperimentalnom radu taj je iznos 0,6450 mg kg⁻¹, što je znatno manji iznos.⁶⁰ Ponovno, uzrok tome može biti izvedba eksperimenta, korištena metoda, instrumenti, osoba koja provodi eksperiment te sastav analiziranog uzorka.

Maseni udio kobalta, prema M. Alpaslanu i sur. u košticama marelice iznosio je svega 0,02 mg kg⁻¹, dok je u ovom eksperimentu taj iznos 0,0027 mg kg⁻¹ i 0,0389 mg kg⁻¹.⁶¹ Vrijednost navedena u literaturi je u intervalu eksperimentalnih podataka što ih čini pouzdanijima.

U nedostatku literaturnih podataka za ostale elemente iz Tablice 12., a budući da je korištena i provedena ista metoda analize, rezultate možemo usporediti s onima iz Tablice 7. U toj tablici navedeni su maseni udjeli elemenata koji se u tragovima nalaze u košticama badema. Radi lakše usporedbe, podatci su prikazani grafički na Slici 6.



Slika 6. Usporedba masenih udjela elemenata u tragovima prisutnih u analiziranim uzorcima koštica badema B1 i B2 te uzoraka koštica marelice M1 i M2 iskazanim u mg kg⁻¹.

§ 5. ZAKLJUČAK

Provedena je elementna analiza koštica badema i marelice metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu uz prethodno optimiranje metode mikrovalno potpomognute razgradnje uzorka korištenjem smjese različitih otapala. Kao najbolji postupak pripreve uzorka pokazao se postupak u kojem je korištena dušična kiselina i smjesa dušične kiseline i vodikova peroksida u volumnim omjerima 6 mL HNO₃ (60%) i 3 mL H₂O₂ (30%) te 6 mL HNO_{3(aq)} (50:50 v/v) i 3 mL H₂O₂ (30%).

Rezultati analize pokazuju da su u uzorcima koštica badema prisutni makroelementi Ca, Mg, Na i K u rasponu masenih udjela redom 2427 - 2529,5 mg kg⁻¹, 1873,5 – 2227,5 mg kg⁻¹, 39,3 – 660,7 mg kg⁻¹ i 6403 – 6753 mg kg⁻¹. Od mikroelemenata najzastupljeniji su Fe, Zn i Sr u rasponu masenih udjela 26,75 – 27,35 mg kg⁻¹, 32,35 – 34,45 mg kg⁻¹, 15,7 – 50,8 mg kg⁻¹. Elementi u tragovima Co, Ni, Se, Mo, Li, Be, V, Ga i U prisutni su u masenim udjelima manjim od 0,3 mg kg⁻¹ dok elementi Cr, As, Cd, Te, Tl, Pb, Bi nisu određeni u analiziranim uzorcima koštice badema.

U uzorcima koštice marelice rezultati analize pokazuju da su makroelementi Ca, Mg, Na i K prisutni u rasponima masenih udjela redom 1452 – 1728,5 mg kg⁻¹, 1749 – 1880 mg kg⁻¹, 711,0 – 718,4 mg kg⁻¹, 4916 – 5906 mg kg⁻¹. Elementi Fe, Zn i Sr najzastupljeniji su među mikroelementima i to u rasponima masenih udjela 21,8 – 22,1 mg kg⁻¹, 39,9 – 48,95 mg kg⁻¹ i 16,15 – 62,9 mg kg⁻¹. Elementi u tragovima Cr, Co, Se, Mo, Li, Be, V, Ga, Cd, Te, Tl, Pb prisutni su u masenim udjelima manjim od 0,9 mg kg⁻¹, dok element As nije određen ni u jednom od uzoraka analiziranih koštica marelice.

Usporedbom eksperimentalnih rezultata za uzorke koštica badema i marelice komercijalno dostupnih na hrvatskom tržištu s literaturnim podacima utvrđeno je kako se većina njih podudara, uz nekoliko iznimki. Valja istaknuti kako bi za pouzdanije i točnije rezultate, istom metodom i u istim uvjetima trebalo napraviti više ponovljenih eksperimenata za iste uzorke.

Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako su koštice badema i marelica bogate esencijalnim elementima te se preporuča njihova konzumacija za održavanje nužne količine tih elemenata u organizmu, uz uravnoteženu prehranu.

Posljednje, no ne i manje važno, ni jedan od analiziranih uzoraka nije imao povišenu količinu teških metala koji bi pri konzumaciji ovih koštica uzrokovali trovanje ili blaže nuspojave. Stoga, koštice badema i marelice dostupne na hrvatskom tržištu sigurne su za konzumaciju.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. T. M. Gradziel, *Hortic. Rev.* **38(23)** (2011) 33-34.
2. A. Piscopo, F. V. Romeo, B. Petrovicova, M. J. S. H. Poiana, *Sci. Hort.* **125(1)** (2010) 41-46.
3. J. R. Suchard, K. L. Wallace, R. D. Gerkin, *Ann. Emerg. Med.* **32(6)** (1998) 742-744.
4. L. Wang, *Ind. Crops Prod.* **50** (2013) 838-843.
5. <https://www.britannica.com/plant/almond> (datum pristupa 9. srpnja 2024.)
6. <https://fas.usda.gov/data/production/commodity/0577400> (datum pristupa 9. srpnja 2024.)
7. R. Moodley, A. Kindness, S. B. Jonnalagadda, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **42(5)** (2007) 585-591.
8. <https://foodprint.org/real-food/almonds/> (datum pristupa 12. srpnja 2024.)
9. <https://www.statista.com/statistics/577467/world-apricot-production/> (datum pristupa 15. srpnja 2024.)
10. M. Stryjecka, A. Kiełtyka-Dadasiewicz, M. Michalak, L. Rachoń, A. Głowacka, *J. Oleo Sci.* **68(8)** (2019) 729-738.
11. M. A. Akhone, A. Bains, M. M. Tosif, P. Chawla, M. Fogarasi, S. Fogarasi, *Foods* **11.15** (2022) 2184.
12. I. Demiral, S. C. Kul, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **107** (2014) 17-24.
13. E. Fangaj, A. A. Ceyhan, *Int. J. Hydrogen Energy* **45(35)** (2020) 17104-17117.
14. B. Janković, N. Manić, V. Dodevski, I. Radović, M. Pijović, Đ. Katnić, G. Tasić, *J. Cleaner Prod.* **236** (2019) 117614.
15. K. Jomova, M. Makova, S. Y. Alomar, S. H. Alwasel, E. Nepovimova, K. Kuca, C. J. Rhodes, M. Valko, *Chem.-Biol. Interact.* **367** (2022) 110173.
16. <https://www.nhs.uk/conditions/vitamins-and-minerals/others/> (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
17. https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=167&contentid=sodium_blood (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
18. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Potassium> (datum pristupa 18. srpnja 2024.)

19. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Magnesium> (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
20. <https://www.nhs.uk/conditions/vitamins-and-minerals/calcium/> (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
21. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Manganese> (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
22. <https://www.nhs.uk/conditions/vitamins-and-minerals/iron/> (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
23. <https://www.healthdata.org/news-events/newsroom/news-releases/lancet-new-study-reveals-global-anemia-cases-remain-persistently> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
24. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Cobalt> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
25. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=chromium> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
26. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Copper> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
27. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=zinc> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
28. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Molybdenum> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
29. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=19&contentid=Selenium> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
30. P. B. Tchounwou C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton u A. Luch (ur.) *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, 2012th Edition, Springer, Basel 2012, str. 133-164.
31. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=167&contentid=lithium> (datum pristupa 19. srpnja 2024.)
32. C. Smith, L. Ingerman, R. Amata, *Toxicological profile for beryllium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2002, str. 19-85, 137-143.

33. L. Ingerman, D. G. Jones, S. Keith, Z. A. Rosemond, *Toxicological profile for aluminum*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2008, str. 11-47, 121-147.
34. L. Cseh, L. Ingerman, S. Keith, J. Taylor, *Toxicological profile for vanadium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2012, str. 11-47, 121-147.
35. H. Abadin, M. Fay, S. B. Wilbur, *Toxicological profile for nickel*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2004, str. 27-117, 185-203.
36. C. S. Ivanoff, A. E. Ivanoff, T. L. Hottel, *Food Chem. Toxicol.* **50(2)** (2012) 212-215.
37. C. H. Chou, C. Harper, *Toxicological profile for arsenic*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2007, str. 20 - 45, 130 - 190.
38. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/rb.htm> (datum pristupa 24. srpnja 2024.)
39. J. T. Garland, T. R. Lewis, W. D. Wagner, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **32(2)** (1975) 239-245.
40. R. Amata, G. L. Diamond, A. Dorsey, M. E. Fransen, *Toxicological profile for strontium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2004, str. 27-60, 160-200.
41. W. L. Roper, *Hazardous substances & public health*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, Atlanta, 1990
42. O. Faroon, A. Ashizawa, S. Wright, P. Tucker, K. Jenkins, L. Ingerman, C. Rudisill, *Toxicological profile for cadmium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2012, str. 45-106, 260-274.
43. National Food Institute-Technical University of Denmark, A. Doulgeridou, H. Amlund, J. J. Sloth, M. Hansen, *EFSA J.* **18** (2020).
44. L. Gerhardsson, *Handb. Toxicol. Met.* (2022) 783-794.
45. D. Moffett, C. Smith-Simon, Y. Stevens, *Toxicological profile for barium and barium compounds*, U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2007, str. 1-50.
46. R. Blain, G. Kazantzis, *Handb. Toxicol. Met.* (2015) 1229-1240.

47. <https://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?contenttypeid=85&contentid=P00848> (datum pristupa 2. kolovoza 2024.)
48. H. Abadin, A. Ashizawa, F. Lladós, and Y. W. Stevens. *Toxicological profile for lead*, U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, 2007 str 35 – 95, 277-289.
49. <https://u.osu.edu/helmig-mason.1/2019/06/10/bismuth-heavy-metal-toxicity/> (datum pristupa 2. kolovoza 2024.)
50. J. R. DiPalma, *Emerg. Med. News*, **23(3)** p16, (2001)
51. S. Keith, O. Faroon, N. Roney, F. Scinicariello, S. Wilbur, L. Ingerman, F. Lladós, D. Plewak, D. Wohlers, G. Diamond, *Toxicological profile for uranium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2013, str. 263 – 300.
52. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition*, Brooks/Cole, Belmont, 2014, str. 773-982.
53. SRM 2387; Peanut Butter; National Institute of Standards and Technology; U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD 20899 (2020)
54. M. Zeiner, M. Šoltić, I. Nemet, I. Juranović Cindrić, *Molecules* **27** (2022) 8392-8404.
55. F. Saura-Calixto, J. Canellas, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch. A*, **174** (1982) 129-131.
56. M. Ibourki, H. A. Bouzid, L. Bijla, R. Aissa, T. Ainane, S. Gharby, A. El Hammadi, *OCL* **29** (2022) 9.
57. N. P. Kalogiouri, N. Manousi, G. A. Zachariadis, *Separations* **8(3)** (2021) 28.
58. M. Woźniak, A. Waśkiewicz, I. Ratajczak, *Molecules* **27(14)** (2022) 4326.
59. Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, Panel on the Definition of Dietary Fiber, *National Academies Press*, (2002) 224-257.
60. I. Gezer, H. Haciseferoğulları, M. M. Özcan, D. Arslan, B. Murat Asma, A. Ünver., *South-West. J. Hortic. Biol. Environ.* **2** (2011) 1-13.
61. M. Alpaslan, M. Hayta, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **83(5)** (2006) 469.

§ 7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Katarina Puklavec

Datum rođenja: 21. ožujka 1998.

Mjesto rođenja: Virovitica

Obrazovanje

2004. – 2012. Osnovna škola Ivane Brlić – Mažuranić, Virovitica

2012. – 2016. Srednja škola Katolička klasična gimnazija s pravom javnosti u Virovitici

2016. – 2021. Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2023. Međunarodna studentska razmjena CEEPUS, Sveučilište prirodnih znanosti u Wrocławu, Wrocław

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016. – 2022. Otvoreni dan Kemije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Puklavec, I. Juranović Cindrić, I. Nemet, M. Zeiner, H. Fiedler, *Elementna analiza koštica badema (*Prunus amygdalus*) i marelice (*Prunus armeniaca*) metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu*, XV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2024., Zbornik radova str. 96.