

# Analiza odabranih metala i metaloida u plodovima obične borovnice (*Vaccinium myrtillus* L.) s područja Gorskog kotara

---

Herceg, Karlo

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:894265>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-05**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
ŠUMARSKI FAKULTET  
ŠUMARSKI ODSJEK**

**PREDIPLOMSKI STUDIJ  
URBANO ŠUMARSTVO, ZAŠTITA PRIRODE I OKOLIŠA**

**KARLO HERCEG**

**ANALIZA ODABRANIH METALA I METALOIDA U PLODOVIMA  
OBIČNE BOROVNICE (*VACCINIUM MYRTILLUS* L.) S PODRUČJA  
GORSKOG KOTARA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ZAGREB, RUJAN, 2021.**

## PODACI O ZAVRŠNOM RADU

<b>Zavod:</b>	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
<b>Predmet:</b>	Kemija s biokemijom
<b>Mentor:</b>	izv. prof. dr. sc. Vibor Roje
<b>Asistent-znanstevni novak:</b>	—
<b>Student:</b>	Karlo Herceg
<b>JMBAG:</b>	0068232772
<b>Akad. godina:</b>	2020/2021.
<b>Mjesto, datum obrane:</b>	Zagreb, 3. rujna 2021.
<b>Sadržaj rada:</b>	Slika: 6 Tablica: 18 Navoda literature: 16
<b>Sažetak:</b>	Kvantificiranje metala i metaloida u različitim prehrambenim namirnicama (voda, mliječni proizvodi, voće, povrće, itd.), poglavito onih koji u povišenim koncentracijama mogu predstavljati hazard za ljudski organizam, od interesa je istraživača diljem svijeta. U ovom radu provedena je analiza odabranih glavnih elemenata i elemenata u tragovima („teških metala“) u borovnicama, koje su uzorkovane na području Gorskog kotara. Također, na iste kemijske elemente provedena je analiza tla s kojih potječu uzorci plodova. Odabrani kemijski elementi određivani su tehnikom ICP-OES u otopinama, koje su priređene raščinjavanjem uzoraka kiselinskim reagensima u mikrovalnom sustavu za digestiju.
<b>Ključne riječi:</b>	metali; metaloidi; borovnice; tlo; digestija

<b>Division:</b>	Division for Ecology and Silviculture
<b>Subject:</b>	Chemistry with Biochemistry
<b>Supervisor:</b>	Vibor Roje, Ph.D., Associate Prof.
<b>Assistant</b>	–
<b>JMBAG:</b>	0068232772
<b>Student:</b>	Karlo Herceg
<b>Academic year:</b>	2020./ 2021.
<b>Place and date:</b>	Zagreb, September 3 <sup>rd</sup> , 2021
<b>Content of the thesis:</b>	Figures: 6 Tables: 18 References: 16
<b>Abstract:</b>	Quantification of metals and metalloids in various food (water, dairy products, fruits, vegetables, etc.), especially those that in elevated concentrations can pose a hazard to the human body; it is of interest to researchers around the world. In this paper, the analysis of selected major elements and trace elements ("heavy metals") as well as of some non-metals in blueberries, which were sampled in the area of Gorski kotar, was performed. Also, the analysis of the soil from which the fruit samples originate was performed. The selected chemical elements were determined by the ICP-OES technique in solutions, which were prepared by dissolving the samples with acidic reagents in a microwave digestion system.
<b>Keywords:</b>	metals; metalloids; blueberries; soil; digestion

	<b>IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI</b>	<b>OB FŠDT 05 07</b>
		Revizija: 2
		Datum: 29.04.2021.

„Izjavljujem da je moj završni rad izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

U Zagrebu 3. rujna 2021.

*Karlo Herceg*

---

Karlo Herceg

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>1.1. Obična borovnica (<i>Vaccinium myrtillus</i> L.)</b> .....	1
<b>1.2. Utjecaj koncentracije pojedinih elemenata u borovnicama na zdravlje ljudi</b> .....	2
<b>1.3. Metode i tehnike analize uzoraka plodova i tla</b> .....	3
1.3.1. Mikrovalni sustav za digestiju.....	3
1.3.2. Emisijski spektrometar.....	3
<b>2. CILJ RADA</b> .....	5
<b>3. MATERIJALI I METODE</b> .....	6
<b>3.1. Uzorci plodova i tla</b> .....	6
3.1.1. Prikupljanje uzoraka plodova i tla.....	6
3.1.2. Priprema uzoraka plodova i tla.....	6
<b>3.2. Kemikalije</b> .....	7
3.2.1. Kiseline za digestiju uzoraka.....	7
3.2.2. Certificirani referentni materijal.....	7
3.2.3. Standardne otopine za kalibraciju.....	8
<b>3.3. Instrumenti</b> .....	8
3.3.1. Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave 3000.....	8
3.3.2. Laboratorijska centrifuga.....	9
3.3.3. Emisijski spektrometar ICP-OES.....	10
3.3.4. Ostali korišteni pribor.....	10
<b>4. REZULTATI</b> .....	11
<b>4.1. Analiza elemenata u tragovima u uzorcima plodova borovnice s obzirom na mjesta uzorkovanja</b> .....	11
<b>4.2. Analiza elemenata u tragovima u uzorcima tla s obzirom na mjesta uzorkovanja</b>	14
<b>4.3. Analiza certificiranog referentnog materijala</b> .....	20
<b>5. RASPRAVA</b> .....	21
<b>5.1. Uzorci obične borovnice (<i>Vaccinium myrtillus</i> L.)</b> .....	21

<b>5.2. Uzorci tla</b> .....	24
<b>6. ZAKLJUČCI</b> .....	29
<b>7. LITERATURA</b> .....	30
<b>8. PRILOZI</b> .....	32

# 1. UVOD

## 1.1. Obična borovnica (*Vaccinium myrtillus* L.)

Obična borovnica (engl. European blueberry) je biljka iz porodice *Ericaceae* (slika 1.). Rasprostranjena je na području sjeverne i srednje Europe kao i na području sjeverne Azije (slika 2.). Vrlo je prilagodljiva ekološkim čimbenicima, što znači da ima široku ekološku valenciju. Općepoznato je da dolazi na izrazito kiselim tlima, čiji se pH kreće u rasponu 3,4 – 6,4. U prirodi ju je moguće naći u obliku grma visine do 50 cm. Budući da raste na kiselim tlima, spada u acidofilne vrste; također je i listopadno-entomofilna vrsta. Cvjeta u V. i VI. mjesecu, a plodovi dozrijevaju u VII. i VIII. mjesecu. Listovi borovnice sadrže arbutin i znatnu količinu vitamina C, pa se koriste za čaj (Franjić i Škvorec 2010). Izvor su tanina, flavonoida, antocijanina, fenolnih kiselina te nutritivnih vrijednosti kao što su: vitamini, minerali, ulja, šećer... Zbog kvalitetnih nutritivnih svojstava, često se koristi i u narodnoj medicini. Pojedini dijelovi biljke se koriste za suzbijanje cirkulacijskih problema, problema s vidom kao i za tretiranje dijabetesa (Drózd i dr. 2017).



**Slika 1.** *Vaccinium myrtillus* L. (obična borovnica)

(Izvor: <https://www.monaconatureencyclopedia.com/vaccinium-myrtillus/?lang=en>)





**Slika 2.** Rasprostranjenost obične borovnice (*Vaccinium myrtillus* L.)

(Izvor: <http://chorologie.biologie.uni-halle.de/areale/VERBREITUNG.php?sprache=D&arealtyp=11.02&art=Vaccinium%20myrtillus>)

## 1.2. Utjecaj koncentracije pojedinih elemenata u borovnicama na zdravlje ljudi

Danas, prehrana je vrlo važna komponenta koja utječe na zdravlje ljudi. Ljudi postaju sve više svjesni važnosti zdravlja i da kvalitetne namirnice su ključ dugog života. Upravo zbog sve veće osviještenosti o važnosti kvalitetne prehrane, proizvođači voća, povrća i ostalih namirnica, primorani su proizvoditi sve veće količine. Među najpopularnijim voćem nalaze se borovnice koje su nutritivno vrlo vrijedne. Upravo zbog velike popularnosti ove vrste, proizvođači su pokrenuli proizvodnju dviju vrsta istog roda, a to su: obična borovnica (*Vaccinium myrtillus* L.) i kultivirane, američke vrste *Vaccinium corymbosum* L. Bitna komponenta borovnica su kemijski elementi koje vrsta može usvajati preko tla i zraka. Kemijski elementi koje prirodno sadrže su: K, Ca, Mg, P, Fe, Mn i Zn. Spomenuti elementi su neophodni za funkcioniranje ljudskog organizma te su važni za održavanje povoljne koncentracije elemenata u organizmu. Naravno, prirodnost elemenata u borovnicama može biti narušena raznim čimbenicima. Jedan od najistaknutijih čimbenika je antropogeni utjecaj. U provedenim istraživanjima, dokazano je da u nekim zemljama industrija može imati znatni

utjecaj na povišenu koncentraciju pojedinih elemenata u borovnicama kao što su: Ag, As, Be, Bi, Br, Cd, Hg, I, Ni, Pb, Sb i Tl (Klavins i dr. 2021); što onda dovodi do smanjenja kvalitete, a kasnije i do trovanja ljudskog organizma unosom borovnica. Stoga je bitno da se provode detaljne analize ne samo borovnica, nego i ostalih prehrambenih namirnica koje su bile ili jesu izložene onečišćenju ili zagađenju. Borovnica je bogata vodom (cca 86 %), a ostatak ovog sočnog ploda čine monosaharidi, disaharidi, organske kiseline, vlakna i brojni vitamini. Vitamini koji se nalaze u borovnicama su: C, A, K, B1, B2, PP... Iako je njihov kalorijski sadržaj nizak, njihov vitaminsko-mineralni sastav je bogat. Vitamin C potiče bolje funkcioniranje organizma i veću apsorpciju željeza, dok njegova manjkavost može dovesti do krvarenja npr. kod nosa. Vitamin K je zaslužan za reguliranje zgrušavanja krvi, a njegov nedostatak može dovesti do povećanja vremena zgrušavanja krvi. Kod mineralnog sastava, značajan je mangan koji je dio enzima koji sudjeluju u stvaranju aminokiselina, ugljikohidrata, također zaslužan je za stvaranje vezivnog tkiva i kostiju; dok nedostatak ovog elementa može dovesti do poremećaja u reproduktivnom sustavu i rastu, općenito poremećaja metabolizma (<https://hrv.pineridgenaturalhealth.com/chernika-kalorijnost-na-100-gramm.php>).

### **1.3. Tehnike razaranja i analize uzoraka plodova i tla**

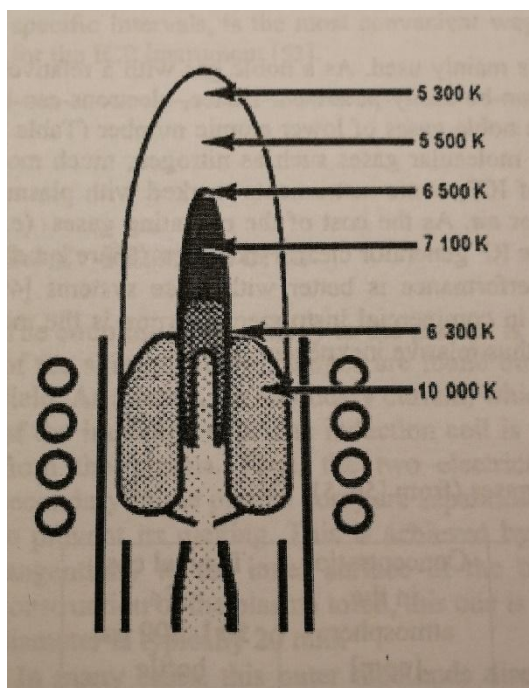
#### **1.3.1. Mikrovalni sustav za digestiju**

Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave 3000 je sustav koji nudi niz mogućnosti jednostavnijeg rukovanja čitavim procesom pripreme, ispiranja i raznolikog izbora metoda (bogat izbor metoda za digestiju uzoraka). Cjelovit sustav čine teflonske kivete određenog volumena koje su postavljene na rotor uređaja (XFS-100) kao i ostali dodaci ovog sustava. Veći broj kiveta nudi mogućnost digestije većeg broja uzoraka u kraćem vremenu.

#### **1.3.2. Emisijski spektrometar**

Pod pojmom spektrometrije u analitičkoj kemiji je obuhvaćen velik broj metoda i tehnika koje se koriste za kvalitativnu i kvantitativnu analizu različitih svojstava različitih vrsta uzoraka. Posebnu podgrupu spektrometrijskih tehnika predstavljaju tzv. atomske

emisijske i apsorpcijske spektrometrijske tehnike koje se primjenjuju za kvantifikaciju pojedinačnih kemijskih elemenata u različitim vrstama uzoraka. U ovom završnom radu korištena je tehnika ICP-OES (Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry). Induktivno spregnuta plazma predstavlja ionizirani plin, koji kako temperatura raste potiče „kaotičnost“ (prijenos energije toplotom) gibanja čestica (Nölte 2003). Temperatura plazme (slika 3.) kreće se u rasponu od 6 000-7 000 K, dok u indukcijskoj zoni može doseći i temperaturu od 10 000 K (General Instrumentation 2021, Radboud University). Kako bi se plazma formirala, potrebno je koristiti operativni plin, a to je argon. Prije samih mjerenja koncentracija odabranih analita u otopinama, potrebno je izvršiti kalibraciju instrumenta i to na način da se pomoću standardnih otopina dobije odgovarajuća kalibracijska krivulja za svaki pojedini analizirani element, a što potom omogućuje kvantifikaciju analitâ u analiziranim uzorcima.



**Slika 3.** Distribucija temperature u plazmi argona izražena u kelvinima [K]

(Izvor: Nölte 2003)

## 2. CILJ RADA

Cilj rada je kvantificirati metale i metalloide, odnosno odrediti koncentraciju pojedinih kemijskih elemenata (glavnih i elemenata u tragovima) u borovnicama i uzorcima tala s kojih su te borovnice. Za postizanje navedenog cilja, obavljen je niz analitičkih postupaka:

- 1.) prikupljanje i razvrstavanje uzoraka s obzirom na vrstu i mjesto uzorkovanja (plodovi; tlo)
- 2.) obrada, odnosno razaranje uzoraka čvrstog stanja pomoću mikrovalnog sustava za digestiju u svrhu prevođenja analitâ u otopinu
- 3.) priprema otopina za određivanje koncentracije elemenata na spektrometru metodom ICP-OES
- 5.) analiza i obrada dobivenih rezultata.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Uzorci plodova i tla

##### 3.1.1. Prikupljanje uzoraka plodova i tla

Uzorci plodova odnosno tala prikupljeni su na području Gorskog kotara te su razvrstani s obzirom na tip uzorka i mjesta uzorkovanja (tablica 1. i 2.).

**Tablica 1.** Mjesta uzorkovanja plodova

<b>Plodovi (borovnice)</b>
Ravna gora
Tuk Mrkopaljski
Matić poljana

**Tablica 2.** Mjesta uzorkovanja tala

<b>Tla</b>
Vrbovsko izvor
Vrbovsko - željezni most
Skrad - bukovski
Ravna gora "Javorova kosa"
Tuk Mrkopaljski
Matić poljana
Begovo Razdolje

##### 3.1.2. Priprema uzoraka plodova i tla

Uzorci plodova sušeni su na zraku, pri sobnoj temperaturi, u plastičnim Petrijevim zdjelicama.

Uzorci tla su nakon prikupljanja, bili obrađivani po normi HRN ISO 11464:2009. To je podrazumijevalo sušenje na zraku pri sobnoj temperaturi. Nakon sušenja, uzorci tla su drobljeni i prosijani kroz sito gustoće pletiva 0,2 mm × 0,2 mm te spremljeni u polipropilenske posudice volumena 60 mL pri sobnoj temperaturi (HRN ISO 11464:2009).

U svrhu kvantifikacije odabranih kemijskih elemenata (metala, metaloida i nemetala), uzorci plodova i tla raščinjavani su kiselinskim reagensima u mikrovalnom sustavu za digestiju. Ti postupci provedeni su po procedurama uobičajeno primjenjivanim u Ekološko-pedološkom laboratoriju (Roje i dr. 2018; Popović-Djordjević i dr. 2021).

## 3.2. Kemikalije

### 3.2.1. Kiseline za digestiju uzoraka

Uzorci plodova obične borovnice raščinjavani su smjesom koja se sastojala 5 mL  $\text{HNO}_3$  i 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dok su uzorci tla raščinjavani zlatotopkom (7,5 mL  $\text{HCl}$  i 2,5 mL  $\text{HNO}_3$ ). Korištene kemikalije su:

- dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ , 65 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija
- klorovodična kiselina,  $\text{HCl}$ , 36 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija
- vodikov peroksid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %, *p.a.*, Carlo Erba Reagenti, Italija.

### 3.2.2. Certificirani referentni materijal

Za dokazivanje sljedivosti rezultata korišteni su certificirani referentni materijali za biljni materijal, odnosno za tlo:

- NCS ZC73018 – '*Citrus leaves*' (China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China)
- DUWF-1 (Durum Wheat Flour Reference Material for Trace Metals and other Constituents), National Research Council Canada
- NCS DC87104, China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China.

### 3.2.3. Standardne otopine za kalibraciju

Za kalibraciju optičkog emisijskog spektrometra (ICP-OES), korištena je serija standardnih otopina, odnosno otopina s poznatim koncentracijama elemenata od interesa. Otopine su priređene razrjeđivanjem ishodnih standardnih otopina:

- Multi-element Standard Solution (Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn; 5 % HNO<sub>3</sub>) 100 mg/L, CPAChem, Bugarska
- Multi-element Standard Solution (P i S; H<sub>2</sub>O) 100 mg/L, CPAChem, Bugarska
- Multielement standard solution III for ICP (Ca, Mg, K, Na; 5 % HNO<sub>3</sub>), Sigma-Aldrich.

## 3.3. Instrumenti

### 3.3.1. Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave 3000

Za potrebe ovog završnog rada, vršena je digestija na uzorcima plodova i tala na kojima rastu ti plodovi. Za proces digestije uzoraka plodova upotrebljavano je ~0,1500 g svakog uzorka (sveukupno 15 uzoraka). Uzorci plodova u teflonskim kivetama bili su izloženi reagensu za raščinjavanje (5 mL HNO<sub>3</sub> + 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), pri visokoj temperaturi pri čemu su raščinjani, a analiti su prešli u otopinu. Za proces digestije uzoraka tla na kojima raste obična borovnica (*Vaccinium myrtillus* L.) upotrebljavano je ~0,1000 g svakog uzorka (sveukupno 35 uzoraka). Raščinjavanje uzoraka tla provedeno je zlatotopkom (7,5 mL HCl + 2,5 mL HNO<sub>3</sub>). Također, prije nove serije uzoraka (uzoraka plodova, odnosno tala), bilo je potrebno temeljito isprati kivete. To je izvedeno provođenjem procedura za digestiju u 'praznim' kivetama (tj. bez uzoraka), i to istim reagensima kojima su raščinjavani uzorci. Nakon ispiranja određenom metodom u mikrovalnom sustavu (slika 4.), kivete su dodatno isprane ultračistom vodom te su izložene čistom atmosferskom zraku u uređaju za sušenje pri sobnoj temperaturi.



**Slika 4.** Mikrovalni sustav Anton Paar Multiwave

### 3.3.2. Laboratorijska centrifuga

Nakon raščinjavanja uzoraka tla, bilo je potrebno odijeliti priređenu otopinu od krutog ostatka. Razdvajanje je vršeno pomoću centrifuge (3000 okr./min., 20 min), u kojem su otopine u kivetama od 10 mL bile izložene centrifugalnoj sili koja se javlja prilikom rotiranja pri određenoj brzini (slika 5.).



**Slika 5.** Uređaj za laboratorijsku centrifugu – Tehtnica Centric 322A



### 3.3.3. Emisijski spektrometar ICP-OES

U ovom istraživanju korištena je tehnika ICP-OES (engl. *Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry*) koja omogućuje kvantifikaciju mnogih kemijskih elemenata (slika 6.). Osnovni podaci o optičkom emisijskom spektrometru prikazani su u tablici 3. koja se nalazi u Prilogu.



**Slika 6.** Emisijski spektrometar ICP-OES

### 3.3.4. Ostali korišteni pribor

Kao pomoć pri pripremi kemikalija i ostalih laboratorijskih radova koji su bili u funkciji istraživanja, korišten je različit laboratorijski pribor. Za pohranu otopina uzoraka korištene su scintilacijske posudice koje su prethodno, odnosno prije upotrebe bile namakane u razrijeđenoj (10 %-tnoj) dušičnoj kiselini ( $\text{HNO}_3$ ), zatim ispirane ultračistom vodom te sušene čistim atmosferskim zrakom. Ista procedura bila je primijenjena i na kivete (10 mL) koje služe prilikom mjerenja na spektrometru. Također, odmjerne tikvice koje su služile za privremenu pohranu otopina također su prethodno bile namakane razrijeđenom dušičnom kiselinom te potom isprane ultračistom vodom. Pipetiranje prethodno centrifugiranih otopina uzoraka, obavljeno je pomoću mikropipeta određenog volumena. Uzorci su vagani na analitičkoj vagi. Također, korišteni su i dispenceri za kiseline, koji služe za doziranje odgovarajućeg volumena u teflonske kivete (mikrovalni sustav).

## 4. REZULTATI

### 4.1. Analiza elemenata u tragovima u uzorcima plodova borovnice s obzirom na mjesta uzorkovanja

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima plodova borovnice s područja Ravne Gore prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima plodova borovnice (Ravna Gora)

	Srednja vrijednost	Std. dev.	Min.	Max.
	mg/kg			
<b>Al</b>	44,9	19,9	29,5	77,1
<b>As</b>	0,254	0,139	0,117	0,435
<b>B</b>	12,2	7,16	8,22	24,8
<b>Ba</b>	16,6	10,5	11,4	35,4
<b>Be</b>	<0,063	—	—	—
<b>Ca</b>	1884	1086	1290	3819
<b>Cd</b>	<0,039	—	—	—
<b>Co</b>	<0,130	—	—	—
<b>Cr</b>	<0,063	—	—	—
<b>Cu</b>	8,40	5,32	5,36	17,9
<b>Fe</b>	37,7	24,0	21,5	79,9
<b>K</b>	9415	5881	6155	19890
<b>Li</b>	<1,48	—	—	—
<b>Mg</b>	762	480	504	1619
<b>Mn</b>	303	241	159	730
<b>Mo</b>	<0,178	—	—	—
<b>Na</b>	20,8	14,9	9,38	45,8
<b>Ni</b>	0,862	0,462	0,410	1,54
<b>P</b>	1361	697	929	2597
<b>Pb</b>	<0,581	—	—	—
<b>S</b>	1335	698	921	2578
<b>Sb</b>	<1,14	—	—	—
<b>Se</b>	<2,80	—	—	—
<b>Sr</b>	2,34	1,11	1,263	4,08
<b>Ti</b>	0,634	0,219	0,407	0,987
<b>Tl</b>	<0,338	—	—	—
<b>V</b>	<2,35	—	—	—
<b>Zn</b>	13,8	8,97	8,70	29,7

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima plodova borovnice s područja Tuk Mrkopaljski prikazani su u tablici 5.

**Tablica 5.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima plodova borovnice (Tuk Mrkopaljski)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	23,3	4,11	17,0	27,5
<b>As</b>	<0,234	—	—	—
<b>B</b>	8,62	0,809	7,80	9,64
<b>Ba</b>	7,78	1,84	4,99	9,91
<b>Be</b>	<0,063	—	—	—
<b>Ca</b>	1052	164	892	1230
<b>Cd</b>	<0,039	—	—	—
<b>Co</b>	<0,130	—	—	—
<b>Cr</b>	<0,063	—	—	—
<b>Cu</b>	5,20	0,782	4,17	5,98
<b>Fe</b>	20,1	4,56	15,8	26,5
<b>K</b>	6003	712	5102	6776
<b>Li</b>	<1,48	—	—	—
<b>Mg</b>	510	78,4	425	606
<b>Mn</b>	192	53,7	119	264
<b>Mo</b>	<0,178	—	—	—
<b>Na</b>	14,8	7,92	8,12	27,0
<b>Ni</b>	0,540	0,084	0,424	0,646
<b>P</b>	1492	238	1217	1777
<b>Pb</b>	<0,581	—	—	—
<b>S</b>	794	155	632	1024
<b>Sb</b>	<1,14	—	—	—
<b>Se</b>	<2,80	—	—	—
<b>Sr</b>	1,40	0,730	0,649	2,16
<b>Ti</b>	0,704	0,238	0,379	0,977
<b>Tl</b>	<0,338	—	—	—
<b>V</b>	<2,35	—	—	—
<b>Zn</b>	7,69	1,59	5,89	9,64

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima plodova borovnice s područja Matić poljana prikazani su u tablici 6.

**Tablica 6.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima plodova borovnice (Matić poljana)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	36,7	10,2	26,8	50,5
<b>As</b>	<0,234	—	—	—
<b>B</b>	8,92	0,422	8,19	9,21
<b>Ba</b>	7,86	2,53	4,34	11,3
<b>Be</b>	<0,063	—	—	—
<b>Ca</b>	1096	235	757	1367
<b>Cd</b>	<0,039	—	—	—
<b>Co</b>	<0,130	—	—	—
<b>Cr</b>	0,250	0,335	0,032	0,830
<b>Cu</b>	6,88	2,57	4,71	11,2
<b>Fe</b>	19,6	4,78	13,6	26,7
<b>K</b>	5367	590	4573	6162
<b>Li</b>	<1,48	—	—	—
<b>Mg</b>	455	62,3	390	527
<b>Mn</b>	134	23,4	99,7	159
<b>Mo</b>	<0,178	—	—	—
<b>Na</b>	19,6	3,46	16,1	23,4
<b>Ni</b>	0,767	0,229	0,357	0,875
<b>P</b>	1025	274	734	1353
<b>Pb</b>	<0,581	—	—	—
<b>S</b>	801	131	651	999
<b>Sb</b>	<1,14	—	—	—
<b>Se</b>	<2,80	—	—	—
<b>Sr</b>	1,73	0,817	0,873	2,61
<b>Ti</b>	0,644	0,370	0,138	1,01
<b>Tl</b>	<0,338	—	—	—
<b>V</b>	<2,35	—	—	—
<b>Zn</b>	7,95	1,67	6,67	10,9

## 4.2. Analiza elemenata u tragovima u uzorcima tla s obzirom na mjesta uzorkovanja

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla s područja Vrbovsko (izvor) prikazani su u tablici 7.

**Tablica 7.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Vrbovsko (izvor))

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	39160	5658	32250	47270
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	<12,8	—	—	—
<b>Ba</b>	199	52,2	148	272
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	<197	—	—	—
<b>Cd</b>	<0,558	—	—	—
<b>Co</b>	5,40	0,730	4,43	6,29
<b>Cr</b>	40,4	7,34	33,6	51,3
<b>Cu</b>	13,7	3,61	9,72	18,7
<b>Fe</b>	20726	4446	16450	27430
<b>K</b>	10054	2141	8370	13310
<b>Li</b>	15,6	3,32	11,4	19,1
<b>Mg</b>	2443	421	1951	3048
<b>Mn</b>	54,8	12,8	35,7	70,7
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	655	175	492	921
<b>Ni</b>	6,36	2,37	2,67	8,67
<b>P</b>	409	67,8	338	518
<b>Pb</b>	33,2	6,67	26,7	43,4
<b>S</b>	506	164	330	742
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	30,8	7,04	24,6	40,9
<b>Ti</b>	1457	434	971	1971
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	117	21,0	101	153
<b>Zn</b>	36,8	4,57	31,3	42,4

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla s područja Vrbovsko (željezni most) prikazani su u tablici 8.

**Tablica 8.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Vrbovsko (željezni most))

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	19210	4379	14420	25000
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	<12,8	—	—	—
<b>Ba</b>	88,9	19,3	72,1	110
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	474	214	272	824
<b>Cd</b>	0,499	0,206	0,279	0,725
<b>Co</b>	3,39	1,10	2,51	5,25
<b>Cr</b>	20,9	4,80	15,4	28,2
<b>Cu</b>	15,8	2,27	12,8	17,8
<b>Fe</b>	13360	4201	8050	17510
<b>K</b>	4298	790	3400	5130
<b>Li</b>	<11,4	—	—	—
<b>Mg</b>	1187	231	882	1500
<b>Mn</b>	36,9	6,03	32,6	47,4
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	257	89,3	189	412
<b>Ni</b>	<5,34	—	—	—
<b>P</b>	496	121	340	609
<b>Pb</b>	44,6	10,0	33,2	54,4
<b>S</b>	1120	568	514	1750
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	34,0	10,1	24,3	48,0
<b>Ti</b>	871	242	630	1270
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	66,1	21,9	37,1	95,1
<b>Zn</b>	23,1	7,34	17,7	36,0

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla s područja Skrad-Bukovski prikazani su u tablici 9.

**Tablica 9.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Skrad-Bukovski)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	16164	4825	10490	20650
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	23,7	5,02	16,8	28,3
<b>Ba</b>	55,2	17,6	35,7	71,7
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	543	423	98,5	1026
<b>Cd</b>	<0,558	—	—	—
<b>Co</b>	<2,35	—	—	—
<b>Cr</b>	12,3	2,60	8,84	15,6
<b>Cu</b>	6,78	0,830	5,92	7,79
<b>Fe</b>	5250	915	4270	6350
<b>K</b>	3988	1293	2570	5260
<b>Li</b>	<11,4	—	—	—
<b>Mg</b>	911	208	671	1141
<b>Mn</b>	15,6	2,13	13,5	18,9
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	256	66,1	199	358
<b>Ni</b>	<5,34	—	—	—
<b>P</b>	306	70,4	204	375
<b>Pb</b>	25,3	8,55	14,3	33,5
<b>S</b>	676	318	274	1009
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	17,6	2,24	15,0	20,3
<b>Ti</b>	502	153	360	710
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	39,2	7,81	29,4	48,2
<b>Zn</b>	16,4	6,95	7,35	22,9

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla s područja Ravne Gore „Javorova kosa“ prikazani su u tablici 10.

**Tablica 10.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Ravna Gora „Javorova kosa“)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	38324	4119	32780	43390
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	13,1	6,30	6,40	19,4
<b>Ba</b>	165	37,9	120	220
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	<197	—	—	—
<b>Cd</b>	0,555	0,255	0,279	0,803
<b>Co</b>	5,16	1,13	4,06	7,00
<b>Cr</b>	40,1	6,78	30,0	47,7
<b>Cu</b>	16,2	3,37	12,6	20,3
<b>Fe</b>	26362	6423	19240	32860
<b>K</b>	8504	1825	6710	11450
<b>Li</b>	15,4	8,94	3,80	27,7
<b>Mg</b>	2616	472	2057	3264
<b>Mn</b>	78,2	22,2	52,9	111
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	446	178	310	726
<b>Ni</b>	6,86	2,81	2,67	9,68
<b>P</b>	437	18,9	407	455
<b>Pb</b>	31,7	3,98	26,3	36,7
<b>S</b>	346	26,6	301	364
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	23,8	6,20	18,1	31,6
<b>Ti</b>	1276	416	935	1923
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	107	14,9	88,2	130
<b>Zn</b>	27,9	5,69	20,6	35,5



Rezultati analize metala i metaloida u uzrocima tla s područja Tuk Mrkopaljski prikazani su u tablici 11.

**Tablica 11.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Tuk Mrkopaljski)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	20474	2151	17180	23150
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	15,1	1,74	13,3	17,2
<b>Ba</b>	90,5	14,0	75,4	111
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	1190	119	1078	1368
<b>Cd</b>	0,601	0,321	0,279	1,02
<b>Co</b>	5,10	0,641	4,74	6,24
<b>Cr</b>	28,7	3,33	24,8	33,9
<b>Cu</b>	11,3	1,73	8,48	12,7
<b>Fe</b>	9410	1431	7490	10800
<b>K</b>	4398	629	3750	5440
<b>Li</b>	11,9	6,83	5,70	22,2
<b>Mg</b>	2115	319	1682	2436
<b>Mn</b>	101	8,16	88,6	107
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	334	58,8	249	390
<b>Ni</b>	13,4	1,20	12,0	14,7
<b>P</b>	1006	115	852	1118
<b>Pb</b>	42,3	5,37	37,3	50,3
<b>S</b>	845	114	658	941
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	26,6	2,61	23,8	30,2
<b>Ti</b>	1247	243	1006	1507
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	68,6	7,79	57,8	76,8
<b>Zn</b>	46,4	4,21	40,6	50,3

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla s područja Matić poljana prikazani su u tablici 12.

**Tablica 12.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Matić poljana)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	22086	2498	19980	26080
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	19,0	3,94	16,1	25,7
<b>Ba</b>	107	23,2	91,9	148
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	1401	317	1059	1866
<b>Cd</b>	0,919	0,500	0,279	1,57
<b>Co</b>	5,34	0,818	4,36	6,62
<b>Cr</b>	31,5	3,86	28,1	38,0
<b>Cu</b>	17,2	3,01	14,8	21,8
<b>Fe</b>	11678	2107	8950	14140
<b>K</b>	4270	270	4050	4700
<b>Li</b>	<11,4	—	—	—
<b>Mg</b>	2201	400	1789	2825
<b>Mn</b>	161	39,7	101	193
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	328	91,4	246	440
<b>Ni</b>	14,1	5,46	10,3	22,5
<b>P</b>	964	190	665	1164
<b>Pb</b>	67,5	20,7	47,0	100,7
<b>S</b>	1092	207	877	1359
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	33,2	2,54	30,4	36,9
<b>Ti</b>	1555	191	1361	1830
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	75,0	10,5	64,1	86,6
<b>Zn</b>	59,7	10,8	42,1	68,2

Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla s područja Begovo Razdolje prikazani su u tablici 13.

**Tablica 13.** Rezultati analize metala i metaloida u uzorcima tla (Begovo Razdolje)

	<b>Srednja vrijednost</b>	<b>Std. dev.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>mg/kg</b>			
<b>Al</b>	22332	2979	18690	25070
<b>As</b>	<45,7	—	—	—
<b>B</b>	19,6	4,26	15,7	26,8
<b>Ba</b>	83,7	10,6	72,7	100
<b>Be</b>	<4,01	—	—	—
<b>Ca</b>	1286	151	1106	1483
<b>Cd</b>	0,704	0,395	0,279	1,08
<b>Co</b>	7,42	2,02	5,36	10,5
<b>Cr</b>	59,2	37,0	30,3	121
<b>Cu</b>	20,0	7,26	11,1	26,8
<b>Fe</b>	14866	3232	11260	17490
<b>K</b>	3826	490	3240	4560
<b>Li</b>	<11,4	—	—	—
<b>Mg</b>	2740	555	2067	3202
<b>Mn</b>	192	49,7	134	243
<b>Mo</b>	<1,76	—	—	—
<b>Na</b>	309	46,4	253	356
<b>Ni</b>	77,6	108	15,5	269
<b>P</b>	844	49,2	798	913
<b>Pb</b>	36,1	1,54	34,2	37,6
<b>S</b>	589	56,0	524	640
<b>Sb</b>	<41,3	—	—	—
<b>Se</b>	<18,4	—	—	—
<b>Sr</b>	24,6	1,83	22,9	27,7
<b>Ti</b>	1202	91	1125	1340
<b>Tl</b>	<30,1	—	—	—
<b>V</b>	96,0	23,9	63,4	122
<b>Zn</b>	71,8	22,9	44,4	94,0

#### **4.3. Analiza certificiranog referentnog materijala**

Rezultati analize certificiranih referentnih materijala za plodove borovnice i tla prikazani su tablicama 14., 15. i 16. koje se nalaze u Prilogu.

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Uzorci obične borovnice (*Vaccinium myrtillus* L.)

U analiziranim uzorcima plodova borovnice na području Ravne Gore, udio *aluminija* (Al) se kreće od minimalnih 29,5 do maksimalnih 77,1 mg/kg. Kod naselja Tuk Mrkopaljski, raspon je 17,0 – 27,5 mg/kg, dok na visoravni Matić poljana raspon je 26,8 – 50,5 mg/kg. Uzevši u obzir sve uzorke, najvišu srednju vrijednost pronalazimo na području Ravne Gore (44,9 mg/kg), dok najnižu kod naselja Tuk Mrkopaljski (23,3 mg/kg). Navedeni rezultati u usporedbi s istraživanjima provedenim u Kanadi (ABSR – Athabasca Bituminous Sands Region), odstupaju od rezultata dobivenih u Kanadi gdje maksimalna razina aluminija iznosi 83 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Visok udjel aluminija nije iznenađujuć budući da samo tlo sadrži aluminij, a biljka spomenuti element usvaja iz tla. Većoj koncentraciji ovog elementa može doprinijeti i antropogeni utjecaj.

Udio *arsena* (As) u plodovima je relativno malen. Na području Ravne Gore kreće se u rasponu 0,117 – 0,435 mg/kg., a njegova srednja vrijednost iznosi 0,254 mg/kg; dok kod ostalih lokaliteta mjeren je ispod detekcijske granice (<0,234 mg/kg). Prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, najveća dopuštena količina arsena u voću i povrću iznosi 0,3 mg/kg (Narodne novine 2008). Ovakvi rezultati upućuju da plodovi borovnice generalno nisu opterećeni ovim elementom.

Prisutnost *bora* (B) u plodovima s područja Ravne Gore kreće se u rasponu 8,22 – 24,8 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 12,2 mg/kg. Kod naselja Tuk Mrkopaljski taj raspon je znatno manji 7,8 – 9,64 mg/kg, a na visoravni Matić poljana raspon nešto manji i to od minimalnih 8,19 do maksimalnih 9,21 mg/kg. Vidljivo je da je najviša koncentracija ovog elementa upravo na području Ravne Gore, dok na ostalim područjima je ta koncentracija niža. Naravno, svi uzorci prevaljuju detekcijsku granicu od 0,454 mg/kg iz čega možemo zaključiti da je bor vrlo dobro mjeren.

Udio *barija* (Ba) na području Tuk Mrkopaljski kreće se u rasponu 4,99 – 9,91 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 7,78 mg/kg; dok udio zabilježen na području Ravne Gore kreće se u rasponu 11,4 – 35,4 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od čak 16,6 mg/kg. Prema

istraživanjima iz Alberte (Kanada), koncentracija ovog elementa kreće se u rasponu od minimalnih 3,2 do maksimalnih 22 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 11 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Uspoređujući rezultate, srednja vrijednost barija na području Ravne Gore je nešto veća od srednje vrijednosti rezultata iz Alberte, dok kod ostalih lokaliteta, vrijednosti su nešto manje.

S obzirom na limit detekcije *kalcija* (Ca) koji iznosi 8,20 mg/kg, kalcij u plodovima je poprilično dobro mjereno, ali i zastupljen. Najviša srednja vrijednost zabilježena je na području Ravne Gore (1884 mg/kg), nadalje značajno manja vrijednost od prethodne je na području Matić poljana (1096 mg/kg), dok najniža srednja vrijednost zabilježena je kod naselja Tuk Mrkopaljski (1052 mg/kg).

U analiziranim uzorcima *krom* (Cr) je nisko zastupljen. Na područjima Ravna Gora i Tuk Mrkopaljski, krom je mjereno ispod limita detekcije (<0,063 mg/kg); dok kod visoravni Matić poljana izmjereno je u udjelima 0,032 – 0,830 mg/kg, pri čemu srednja vrijednost iznosi 0,250 mg/kg. Prema istraživanjima iz Kanade, srednja vrijednost rezultata iznosi 0,04 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Iz čega se može zaključiti da jedino na lokalitetu Matić poljana, srednja vrijednost prelazi kanadske rezultate, dok kod ostalih lokaliteta rezultati su u granicama s kanadskim.

*Bakar* (Cu). Istraživanja iz Kanade navode da srednja vrijednost rezultata analiziranih uzoraka iznosi 3,1 mg/kg, a koncentracija ovog elementa se kreće 0,9 – 4,8 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Za lokaciju Ravna Gora, srednja vrijednost iznosi 8,4 mg/kg; za lokaciju Tuk Mrkopaljski, srednja vrijednost iznosi 5,2 mg/kg te za lokaciju Matić poljana, srednja vrijednost iznosi 6,88 mg/kg. Promatrajući vrijednosti analize uzoraka iz Gorskog kotara, vidljivo je da srednje vrijednosti analiziranih uzoraka plodova borovnice znatno prelaze kanadske vrijednosti.

*Željezo* (Fe). Koncentracija željeza na području Ravne Gore kreće se u rasponu 21,5 – 79,9 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 37,7 mg/kg. Kod naselja Tuk Mrkopaljski taj raspon se kreće 15,8 – 26,5 mg/kg (srednja vrijednost – 20 mg/kg), a kod visoravni Matić poljana, koncentracija se kreće u rasponu 13,6 – 26,7 mg/kg (srednja vrijednost – 19,6 mg/kg). U Alberti koncentracija se kreće od minimalnih 14 do maksimalnih 56 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 27 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Jedino rezultati s lokaliteta Ravna Gora znatno

odstupaju od rezultata dobivenih u Alberti, dok su rezultati ostalih lokaliteta bliži. Prema Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, najveća dopuštena količina željeza u voću iznosi 30,0 mg/kg (Narodne novine 2008) što upućuje na zaključak da je u nekim uzorcima borovnice s područja Ravne Gore ovaj metal prisutan u količinama većim od maksimalno dopuštenih.

*Kalij (K)*. Udio kalija na području Ravne Gore kreće se u rasponu od 6155 do 19890 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 9415 mg/kg. a udio na području Matić poljana kreće se u rasponu od minimalnih 4573 do maksimalnih 6162 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 5367 mg/kg. Limit detekcije za ovaj element iznosi 21,6 mg/kg.

*Magnezij (Mg)*. Koncentracija na području Ravne Gore kreće se u rasponu 504 – 1619 mg/kg, a na području Matić poljana u rasponu 390 – 527 mg/kg.

Analizirajući dobivene rezultate i uspoređujući s kanadskim rezultatima, dolazimo do zaključka da koncentracija *mangana (Mn)* kod rezultata iz Alberte gdje srednja vrijednost iznosi 294 mg/kg (Stachiw i dr. 2019) je približna srednjoj vrijednosti rezultata s područja Ravne Gore (303 mg/kg). Dok srednje vrijednosti s područja Tuk Mrkopaljski (192 mg/kg) i Matić poljane (134 mg/kg) su nešto manje.

*Natrij (Na)*. koncentracija ovog elementa kreće se u rasponu od minimalnih 9,38 do maksimalnih 45,8 mg/kg (srednja vrijednost – 20,8 mg/kg) i to na području Ravne Gore; kod naselja Tuk Mrkopaljski srednja vrijednost iznosi 14,8 mg/kg dok kod visoravni Matić poljana, srednja vrijednost iznosi 19,6 mg/kg.

Istraživanja s područja Alberte navode da srednja vrijednost dobivenih rezultata za element *nikal (Ni)* je 0,51 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Uspoređujući s rezultatima ovog završnog rada; jedina približna srednja vrijednost koja iznosi 0,54 mg/kg je s područja Tuk Mrkopaljski, dok na lokalitetima kao što su Ravna Gora (0,862 mg/kg) i Matić poljana (0,767 mg/kg) srednje vrijednosti premašuju srednju vrijednost kanadskih rezultata.

*Fosfor (P)*. Srednje vrijednosti za pojedina područja su: Tuk Mrkopaljski (1492 mg/kg), Ravna Gora (1361 mg/kg) i Matić poljana (1025 mg/kg).

*Sumpor (S)*. Srednje vrijednosti za pojedina područja su: Ravna Gora (1335 mg/kg), Matić poljana (801 mg/kg) i Tuk Mrkopaljski (794 mg/kg).

Koncentracije *stroncija* (Sr) kreću se u sljedećim rasponima: Ravna Gora (1,26 – 4,08 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 2,34 mg/kg), Tuk Mrkopaljski (0,649 – 2,16 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 1,4 mg/kg), Matić poljana (0,873 – 2,61 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 1,73 mg/kg). Uspoređujući s kanadskim rezultatima gdje srednja vrijednost iznosi 2,1 mg/kg (Stachiw i dr. 2019), vidljivo je da srednja vrijednost s područja Ravne Gore je nešto veća dok druge vrijednosti s ostalih područja su manje.

Srednje vrijednosti elementa *titanija* (Ti) s područja Ravne Gore iznosi 0,634 mg/kg, s područja Matić poljana iznosi 0,644 mg/kg, a s područja Tuk Mrkopaljski iznosi 0,7 mg/kg.

Prema istraživanjima iz Alberte za plodove borovnice, koncentracija *cinka* (Zn) kreće se u rasponu od minimalnih 4,5 do maksimalnih 12 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 7,8 mg/kg (Stachiw i dr. 2019). Srednja vrijednost s područja Ravne Gore je povišena (13,8 mg/kg) te se koncentracija ovog elementa kreće 8,7 – 29,7 mg/kg. Dok na drugim lokalitetima, srednje vrijednosti (Tuk Mrkopaljski – 7,7 mg/kg; Matić poljana – 7,95 mg/kg) su približne srednjoj vrijednosti s područja Alberte.

Za elemente: *berilij* (Be), *kadmij* (Cd), *kobalt* (Co), *litij* (Li), *molibden* (Mo), *olovo* (Pb), *antimon* (Sb), *selenij* (Se), *talij* (Tl) i *vanadij* (V) moguće je konstatirati da se u analiziranim uzorcima nalaze u udjelima nižim od odgovarajućih detekcijskih granica te ih nije bilo moguće precizno kvantificirati.

## 5.2. Uzorci tla

*Aluminij* (Al); Minimalna koncentracija ovog elementa ustanovljena je na području Skrad-Bukovski te iznosi 10490 mg/kg dok najviša doseže maksimalnih 47270 mg/kg na području Vrbovskog (izvor).

*Bor* (B); Minimalna vrijednost bora zabilježena je na području Ravne Gore („Javorova kosa“) u iznosu 6,4 mg/kg dok maksimalna vrijednost iznosi 26,8 mg/kg na području Begovog Razdolja. Kod područja kao što je Vrbovsko (izvor; željezni most), udjel ovog elementa u analiziranim uzorcima niži je od limita detekcije (<12,8 mg/kg).

Minimalna vrijednost *barija* (Ba) iznosi 35,7 mg/kg na području Skrad-Bukovski dok maksimalna vrijednost u iznosu od 272 mg/kg ustanovljena je na području Vrbovsko (izvor).

*Kalcij* (Ca); Najveću srednju vrijednost ovog elementa pronalazimo na području Matić poljane u iznosu od 1401 mg/kg gdje se koncentracija kreće u rasponu od minimalnih 1059 do maksimalnih 1866 mg/kg; dok najmanju srednju vrijednost pronalazimo na području Vrbovsko (željezni most) u iznosu od 474 mg/kg u rasponu koncentracije 272-824 mg/kg. Koncentracije ovog elementa na područjima Vrbovsko (izvor) i Ravna Gora („Javorova kosa“) zabilježene su ispod limita detekcije (<197 mg/kg). Uspoređujući navedene rezultate s rezultatima dobivenim analizom svih tala, također iz Gorskog kotara gdje se raspon koncentracije kalcija kreće 1400-50400 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 11600 mg/kg (Barišić i dr. 1999), vidljivo je da je raspon koncentracija dobiven u ovom radu manji u odnosu na raspon koncentracije spomenutog elementa u svim tlima Gorskog kotara.

*Kadmij* (Cd); na svim mjestima uzorkovanja, minimalna vrijednost kadmija je mjerena ispod limita detekcije (<0,558 mg/kg), a maksimalna vrijednost je nešto veća od limita detekcije te iznosi 1,57 mg/kg i to na području Matić poljane. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, za praškasto-ilovasta tla, udio kadmija kreće se u rasponu 0,5-1,0 mg/kg (Narodne novine 2014), pri čemu je maksimalna vrijednost s područja Matić poljane ovog elementa nešto viša od maksimalne vrijednosti istog u praškasto-ilovastima tlima.

*Kobalt* (Co); Minimalna vrijednost kobalta zabilježena je na području Vrbovsko (željezni most) u iznosu od 2,51 mg/kg dok maksimalna zabilježena vrijednost je na području Begovo Razdolje te iznosi 10,5 mg/kg.

*Krom* (Cr); minimalna vrijednost kroma iznosi 8,84 mg/kg na području Skrad-Bukovski dok maksimalna vrijednost u iznosu od 121 mg/kg zabilježena je na području Matić poljane. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, za praškasto-ilovasta tla, udio kroma kreće se u rasponu 40-80 mg/kg (Narodne novine 2014). Vidljiva su mjestimična odstupanja raspona koncentracije spomenutog elementa s područja Gorskog kotara, naspram koncentracije navedene u Pravilniku.



*Bakar* (Cu); minimalna vrijednost bakra iznosi 5,92 mg/kg na području Skrad-Bukovski, a maksimalna vrijednost iznosi 26,8 mg/kg s područja Begovo Razdolje. S obzirom na spomenuti Pravilnik, za praškasto-ilovasta tla, gdje je dopuštena koncentracija ovog elementa 60-90 mg/kg (Narodne novine 2014), vidljivo je da dobivene koncentracije na područjima Skrad-Bukovski i Begovo Razdolje su znatno niže s obzirom na propisane. Uzorci tla sa spomenutih područja nisu opterećena ovim elementom.

*Željezo* (Fe). Uzevši u obzir sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih analiziranih područja, koncentracija bakra kreće se u rasponu od minimalnih 4270 do maksimalnih 32860 mg/kg. Uspoređujući navedene rezultate s rezultatima dobivenim analizom svih tala, također iz Gorskog kotara gdje se raspon koncentracije željeza kretao 23600-70300 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 45300 mg/kg (Barišić i dr. 1999), raspon sveukupnih koncentracija na analiziranim područjima Gorskog kotara spomenutog elementa su znatno manje s obzirom na koncentraciju zabilježenu iz 1999.

*Kalij* (K). Uzevši u obzir sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih analiziranih područja, koncentracija kalija kreće se u rasponu od minimalnih 2570 do maksimalnih 13310 mg/kg.

*Litij* (Li). Koncentracije ovog elementa na područjima kao što su: Vrbovsko (željezni most), Skrad-Bukovski, Matić poljana i Begovo razdolje zabilježene su ispod limita detekcije (<11,4 mg/kg); dok kod područja Tuk Mrkopaljski koncentracija se kreće u rasponu od 5,7-22,2 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 12 mg/kg, a kod Ravne Gore („Javorova kosa“) koncentracija se kreće u rasponu 3,8-27,7 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 15,4 mg/kg.

*Magnezij* (Mg). Minimalna vrijednost ovog elementa u iznosu od 671 mg/kg ustanovljena je na području Skrad-Bukovski, a maksimalna vrijednost u iznosu od 3264 mg/kg zabilježena je na području Ravne Gore („Javorova kosa“).

*Mangan* (Mn). Minimalna vrijednost mangana na području Skrada-Bukovskog iznosi 13,5 mg/kg dok maksimalna vrijednost u iznosu od 243 mg/kg zabilježena je na području Begovo Razdolje. Uspoređujući navedene rezultate s rezultatima dobivenim analizom svih tala, također iz Gorskog kotara gdje se raspon koncentracije mangana kreće 190-1420 mg/kg,

sa srednjom vrijednošću od 775 mg/kg (Barišić i dr. 1999), moguće je zaključiti da je koncentracija ovog elementa znatno manja s obzirom na koncentraciju istog iz 1999.

*Natrij (Na).* Uzevši u obzir sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih analiziranih područja, koncentracija natrija kreće se u rasponu 189-921 mg/kg.

*Nikal (Ni).* koncentracije s područja Vrbovsko (željezni most) i Skrad-Bukovski zabilježene su ispod limite detekcije (<5,34 mg/kg). Dok analizirajući ostala mjesta, minimalna koncentracija iznosi 2,67 mg/kg (Vrbovsko izvor), a maksimalna 269 mg/kg (Begovo Razdolje). Prema spomenutom Pravilniku za praškasto-ilovasta tla, raspon nikla kreće se 30-50 mg/kg (Narodne novine 2014). Minimalna detektirana koncentracija s područja Vrbovsko (izvor) je znatno niža od minimalne propisane, a maksimalna zabilježena s područja Begovo Razdolje znatno odstupa od maksimalne propisane.

*Fosfor (P);* analizirajući sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih područja, koncentracija spomenutog elementa kreće se u rasponu od minimalnih 204 mg/kg do maksimalnih 1164 mg/kg.

*Olovo (Pb);* minimalna vrijednost olova iznosi 14,3 mg/kg na području Skrad-Bukovski te na području Matić poljana zabilježena je maksimalna vrijednost od 101 mg/kg. S obzirom na Pravilnik gdje se raspon maksimalno dopuštenih koncentracija ovog elementa za praškasto-ilovasta tla kreće u rasponu 50-100 mg/kg (Narodne novine 2014), raspon koncentracije ovog elementa s područja Gorskog kotara je u granicama dopuštenog.

*Sumpor (S);* analizirajući sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih područja, koncentracija sumpora kreće se u rasponu od minimalnih 274 do maksimalnih 1750 mg/kg.

*Stroncij (Sr).* Analizirajući sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih područja, koncentracija stroncija kreće se u rasponu od minimalnih 15 do maksimalnih 48 mg/kg. Raspon koncentracije stroncija dobivene analizom svih tala Gorskog kotara, kreće se od minimalnih 35,6 do maksimalnih 115 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 76,7 mg/kg (Barišić i dr. 1999).

*Titanij (Ti).* Koncentracija titanija kreće se u rasponu od minimalnih 360 do maksimalnih 1971 mg/kg.

*Vanadij (V)*. Koncentracije vanadija kreće se u rasponu od minimalnih 29,4 do maksimalnih 153 mg/kg.

*Cink (Zn)*; analizirajući sveukupne minimalne i maksimalne vrijednosti svih područja, koncentracija cinka kreće se u rasponu od minimalnih 7,35 do maksimalnih 94 mg/kg. Raspon koncentracije cinka dobivene analizom svih tala s područja Gorskog kotara, kreće se od minimalnih 47,4 do maksimalnih 874 mg/kg, sa srednjom vrijednošću od 182 mg/kg (Barišić i dr. 1999). Dopuštena koncentracija ovog elementa prema Pravilniku za praškasto-ilovasta tla je rasponu 60-150 mg/kg (Narodne novine 2014). S obzirom na Pravilnik, vidljivo je da tla Gorskog kotara nisu opterećena ovim elementom.

Maseni udjeli elemenata kao što su: *arsen (As)*, *berilij (Be)*, *molibden (Mo)*, *antimon (Sb)*, *selenij (Se)* i *talij (Tl)* u uzorcima tala koji su bili istraživani u ovom radu nalaze se u vrijednostima nižim od odgovarajućih detekcijskih granica metode, tj. nije ih bilo moguće precizno kvantificirati.

## 6. ZAKLJUČCI

1. Analiziran je sadržaj 28 kemijskih elemenata u plodovima borovnica s područja Gorskog kotara. Ustanovljeno je da analizirani plodovi općenito nisu opterećeni teškim metalima (niti ostalim ovdje analiziranim elementima).

2. Provedena je analiza uzoraka tala s područja Gorskog kotara na istih 28 kemijskih elemenata. Pseudoukupni udjeli analiziranih elemenata u tim uzorcima upućuju na zaključak da, prosječno, tla na istraživanim područjima nisu opterećena teškim metalima, iako na pojedinim mjestima uzorkovanja pronađeno je odstupanje masenih udjela nekih elemenata (Cd, Cr i Ni) od maksimalno dopuštenih vrijednosti.

## 7. LITERATURA

Barišić, D., Vertačnik, A., Bromenshenk, J. J., Kezić, N., Lulić, S., Hus, M., Kraljević, P., Šimpraga, M., Seletković, Z., 1999: Radionuclides and selected elements in soil and honey from Gorski Kotar, Croatia. *Apidologie* 30, 1999: 277-287. doi: hal-00891584f.

Drozd, P., Šežiene, V., Pyrzynska, K., 2017: Mineral Composition of Wild and Cultivated Blueberries. *Biological Trace Element Research*, 2018: 173-177. doi: 10.1007/s12011-017-1033-z.

Franjić, J., Škvorc, Ž., 2010: Šumsko drveće i grmlje Hrvatske, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb, 378 str.

Kingston, H. M., Walter, P. J., Chalk, S., Lorentzen, E., Link, D., 1997: *Environmental Microwave Sample Preparation: Fundamentals, Methods and Applications*, u: H. M. (Skip) Kingston, S. J. Haswell (urr.), *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*, American Chemical Society, Washington, 223-327.

Klavins, L., Maaga, I., Bertins, M., Hykkerud, A. L., Karppinen, K., Bobinas, Č., Salo, H. M., Nguyen, N., Salminen, H., Stankevica, K., Klavins, M., 2021: Trace Element Concentration and Stable Isotope Ratio Analysis in Blueberries and Bilberries: A Tool for Quality and Authenticity Control. *Foods*, 2021, 10, 1-13.

Naturalhealth.com, URL: <https://hrv.pineridgenaturalhealth.com/chernika-kalorijnost-na-100-gramm.php> (Pristupljeno: 15.7.2021.)

Nölte, J., 2003: *ICP Emission Spectrometry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2-12.

Popović-Djordjević, J., Paunović, D., Milić, A., Krstić, Đ., Moghaddam, S. S., Roje, V., 2020: Multi-elemental Analysis, Pattern Recognition Techniques of Wild and Cultivated Rosehips from Serbia, and Nutritional Aspect. *Biological Trace Element Research* (2021): 1110-1120.

Radboud University, 2021: General Instrumentation, URL: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/> (Pristupljeno: 15.7.2021.)

Roje, V., Orešković, M., Rončević, J., Bakšić, D., Pernar, N., Perković, I., 2018: Assessment of the trace element distribution in soils in the parks of the city of Zagreb (Croatia). *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018: 1-14.

Stachiw, S., Bicalho, B., Grant-Weaver, I., Noernberg, T., Shoty, W., 2019: Trace elements in berries collected near upgrader and open pit mines in the Athabasca Bituminous Sands Region (ABSR): Distinguishing atmospheric dust deposition from plant uptake. *Science of the Total Environment*, 2019: 853-854.

\*\*\*Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Narodne novine 2008).

\*\*\*2009: Kakvoća tla – Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize (ISO 11464:2006; HRN ISO 11464:2009).

\*\*\*Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Narodne novine, 2014).

<http://chorologie.biologie.uni-halle.de/areale/VERBREITUNG.php?sprache=D&arealtyp=11.02&art=Vaccinium%20myrtillus> (Pristupljeno: 15.7.2021.).

<https://www.monaconatureencyclopedia.com/vaccinium-myrtillus/?lang=en> (Pristupljeno: 15.7.2021.).

## 8. PRILOZI

**Tablica 3.** Glavni radni parametri ICP-spektrometra

Parametar	Vrijednost
Instrument	Thermo Fisher iCAP6300 Duo
Snaga RF-a	1150 W
Protok rashladnog plina	12 L/min
Protok plina za uzorak	0,65 L/min
Protok pomoćnog plina	0,5 L/min
Sustav za uvođenje uzorka	– automatski uzorkivač CETAC ASX-260 – koncentrični raspršivač s vrtložnom komorom za raspršivanje
Brzina peristaltičke pumpe	45 okr/min
Cijevčice peristaltičke pumpe	– uzorak: narančasto-bijela – ispiranje: bijelo-bijela
Vrijeme uvođenja uzorka	45 s
Vrijeme ispiranja	60 s
Analiza plazme ( <i>Plasma view</i> )	Automatska ( <i>Auto View</i> )
Maksimalno vrijeme mjerenja	– niske valne duljine (160-230 nm): 15 s – visoke valne duljine (230-847 nm): 5 s
Mjerene linije (nm)	Al – 167,079    Fe – 238,204    S – 182,034 As – 189,042    K – 766,490    Sb – 217,581 B – 208,959    Li – 670,784    Se – 196,090 Ba – 455,403    Mg – 279,553    Sr – 407,771 Be – 234,861    Mn – 257,610    Ti – 334,941 Ca – 393,366    Mo – 202,030    Tl – 190,856 Cd – 214,438    Na – 589,592    V – 311,071 Co – 228,616    Ni – 231,604    Zn – 213,856 Cr – 205,552    P – 177,495 Cu – 224,700    Pb – 220,353
Kalibracijske otopine	– 0; 1; 10; 100 µg/L – 1000 µg/L Na, 200 µg/L K, 400 µg/L Mg, 2000 µg/L Ca – 50 µg/L i 100 µg/L (P i S)
Otopina za ispiranje sustava	Dušična kiselina, HNO <sub>3</sub> , <i>supra pur</i> , 1 % (v/v)

**Tablica 14.** Rezultati analize certificiranog referentnog materijala NCS ZC73018 -  
'Citrus leaves'

	MDL	Certificirano	Izmjereno (sr. vrij. $\pm$ std. dev.)	Iskorištenje	RSD
	mg/kg			%	
<b>Al</b>	0,566	1150 $\pm$ 100	491 $\pm$ 46,6	43	9
<b>As</b>	0,234	1,1 $\pm$ 0,2	1,23 $\pm$ 0,058	> 100	5
<b>B</b>	0,454	32 $\pm$ 6	32,6 $\pm$ 1,19	> 100	4
<b>Ba</b>	0,047	98 $\pm$ 6	98,0 $\pm$ 0,657	100	1
<b>Be</b>	0,063	0,031 $\pm$ 0,007	<0,063	—	—
<b>Ca</b>	8,20	42000 $\pm$ 4000	35560	85	0
<b>Cd</b>	0,039	0,17 $\pm$ 0,02	0,196 $\pm$ 0,013	> 100	7
<b>Co</b>	0,130	0,23 $\pm$ 0,06	0,175 $\pm$ 0,019	76	11
<b>Cr</b>	0,063	1,25 $\pm$ 0,11	0,936 $\pm$ 0,030	75	3
<b>Cu</b>	0,247	6,6 $\pm$ 0,5	5,85 $\pm$ 0,203	89	3
<b>Fe</b>	0,947	480 $\pm$ 30	457 $\pm$ 9,67	95	2
<b>K</b>	21,6	7700 $\pm$ 400	7863 $\pm$ 118	> 100	2
<b>Li</b>	1,48	1,0 $\pm$ 0,1	<1,48	—	0
<b>Mg</b>	0,426	2340 $\pm$ 70	2097 $\pm$ 68	90	3
<b>Mn</b>	0,128	30,5 $\pm$ 1,5	29,9 $\pm$ 0,416	98	1
<b>Mo</b>	0,178	0,20 $\pm$ 0,01	<0,178	—	—
<b>Na</b>	8,11	130 $\pm$ 20	91,6 $\pm$ 2,84	70	3
<b>Ni</b>	0,095	1,1	0,886 $\pm$ 0,139	81	16
<b>P</b>	1,20	1250 $\pm$ 90	1339 $\pm$ 55,0	> 100	4
<b>Pb</b>	0,581	9,7 $\pm$ 0,9	8,71 $\pm$ 0,472	90	5
<b>S</b>	1,55	4100 $\pm$ 300	4584 $\pm$ 102	> 100	2
<b>Sb</b>	1,14	0,20 $\pm$ 0,06	<1,14	—	—
<b>Se</b>	2,80	0,17 $\pm$ 0,03	<2,80	—	—
<b>Sr</b>	0,064	170 $\pm$ 10	164 $\pm$ 1,41	96	1
<b>Ti</b>	0,276	38 $\pm$ 10	20,5 $\pm$ 1,79	54	9
<b>Tl</b>	0,338	0,060 $\pm$ 0,008	<0,338	—	—
<b>V</b>	2,35	1,16 $\pm$ 0,13	<2,35	—	—
<b>Zn</b>	0,444	18 $\pm$ 2	16,8 $\pm$ 0,237	93	1



**Tablica 15.** Rezultati analize certificiranog referentnog materijala DUWF-1

	MDL	Certificirano	Izmjereno (sr. vrij. $\pm$ std. dev.)	Iskorištenje	RSD
	mg/kg			%	
<b>Al</b>	0,566	11,7 $\pm$ 4,7	9,45 $\pm$ 0,172	81	2
<b>As</b>	0,234	0,03	<0,234	—	0
<b>B</b>	0,454	—	0,501 $\pm$ 0,019	—	4
<b>Ba</b>	0,047	2,11 $\pm$ 0,47	2,04 $\pm$ 0,002	97	0
<b>Be</b>	0,063	—	<0,063	—	—
<b>Ca</b>	8,20	278 $\pm$ 26	259 $\pm$ 3,91	93	2
<b>Cd</b>	0,039	0,11 $\pm$ 0,05	0,110 $\pm$ 0,008	100	7
<b>Co</b>	0,130	0,008 $\pm$ 0,004	<0,130	—	—
<b>Cr</b>	0,063	0,023 $\pm$ 0,009	<0,063	—	—
<b>Cu</b>	0,247	4,30 $\pm$ 0,69	3,77 $\pm$ 0,045	88	1
<b>Fe</b>	0,947	41,5 $\pm$ 4,0	39,3 $\pm$ 0,965	95	2
<b>K</b>	21,6	3180 $\pm$ 140	3106 $\pm$ 41,7	98	1
<b>Li</b>	1,48	—	<1,48	—	—
<b>Mg</b>	0,426	1070 $\pm$ 80	991 $\pm$ 21,0	93	2
<b>Mn</b>	0,128	16,0 $\pm$ 1,0	14,7 $\pm$ 0,161	92	1
<b>Mo</b>	0,178	0,70 $\pm$ 0,12	0,657 $\pm$ 0,027	94	4
<b>Na</b>	8,11	16,0 $\pm$ 6,1	17,8 $\pm$ 1,00	> 100	6
<b>Ni</b>	0,095	0,17 $\pm$ 0,08	0,163 $\pm$ 0,038	96	23
<b>P</b>	1,20	2900 $\pm$ 220	2851 $\pm$ 109	98	4
<b>Pb</b>	0,581	0,023 $\pm$ 0,006	<0,581	—	—
<b>S</b>	1,55	1930 $\pm$ 280	1903 $\pm$ 39,0	99	2
<b>Sb</b>	1,14	—	<1,14	—	—
<b>Se</b>	2,80	—	<2,80	—	—
<b>Sr</b>	0,064	1,19 $\pm$ 0,09	1,16 $\pm$ 0,019	97	2
<b>Ti</b>	0,276	5	0,395 $\pm$ 0,095	7,9	24
<b>Tl</b>	0,338	—	<0,338	—	—
<b>V</b>	2,35	0,021 $\pm$ 0,006	<2,35	—	—
<b>Zn</b>	0,444	22,2 $\pm$ 1,7	19,9 $\pm$ 0,330	90	2

**Tablica 16.** Rezultati analize certificiranog referentnog materijala NCS DC87104 (tlo)

	MDL	Certificirano	Izmjereno (sr. vrij. $\pm$ std. dev.)	Iskorištenje	RSD
	mg/kg			%	
<b>Al</b>	13,7	57050 $\pm$ 476,30	26870 $\pm$ 1410	47	5
<b>As</b>	45,7	9,4 $\pm$ 0,9	<45,7	—	—
<b>B</b>	12,8	44 $\pm$ 10	20,8 $\pm$ 4,36	47	21
<b>Ba</b>	5,71	448 $\pm$ 41	209 $\pm$ 9,50	47	5
<b>Be</b>	4,01	1,8 $\pm$ 0,1	<4,01	—	—
<b>Ca</b>	197	65823 $\pm$ 1161	33170 $\pm$ 1480	50	4
<b>Cd</b>	0,558	0,22	<0,558	—	—
<b>Co</b>	2,35	9,2 $\pm$ 1,0	11,7 $\pm$ 1,4	> 100	11
<b>Cr</b>	2,66	62 $\pm$ 5	42,0 $\pm$ 1,50	68	4
<b>Cu</b>	4,37	17 $\pm$ 1	21,7 $\pm$ 1,67	> 100	8
<b>Fe</b>	18,7	25830	22500 $\pm$ 970	87	4
<b>K</b>	1324	17686 $\pm$ 703,92	9374 $\pm$ 1147	53	12
<b>Li</b>	11,4	38 $\pm$ 2	24,6 $\pm$ 5,87	65	24
<b>Mg</b>	6,31	11036 $\pm$ 724	9038 $\pm$ 402	82	4
<b>Mn</b>	4,81	449 $\pm$ 23,22	467 $\pm$ 20,9	> 100	4
<b>Mo</b>	1,76	0,87	<1,76	—	—
<b>Na</b>	91,2	13908 $\pm$ 719,38	1444 $\pm$ 84,7	10	6
<b>Ni</b>	5,34	23 $\pm$ 4	22,1 $\pm$ 0,979	96	4
<b>P</b>	16,1	380 $\pm$ 30,57	610 $\pm$ 30,3	> 100	5
<b>Pb</b>	12,7	19 $\pm$ 5	<12,7	—	—
<b>S</b>	173	480	337 $\pm$ 24,3	70	7
<b>Sb</b>	41,3	0,78 $\pm$ 0,16	<41,3	—	—
<b>Se</b>	18,4	0,12	<18,4	—	—
<b>Sr</b>	1,91	296 $\pm$ 8	109 $\pm$ 5,23	37	5
<b>Ti</b>	13,5	3297 $\pm$ 179,84	1619 $\pm$ 95,2	49	6
<b>Tl</b>	30,1	—	<30,1	—	—
<b>V</b>	19,1	65 $\pm$ 3	87,9 $\pm$ 8,28	> 100	9
<b>Zn</b>	14,7	45 $\pm$ 7	49,1 $\pm$ 3,80	> 100	8

**Tablica 17.** Rezultati analize (mg/kg) uzoraka plodova borovnice s područja Gorskog kotara

	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>B</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Li</b>	<b>Mg</b>
<b>1 Ravna Gora</b>	33,6	0,435	8,24	12,0	<0,063	1290	<0,039	<0,130	<0,063	5,36	26,6	7225	<1,48	550
<b>2 Ravna Gora</b>	51,1	<0,234	8,47	12,0	<0,063	1500	<0,039	<0,130	<0,063	6,08	34,4	6370	<1,48	504
<b>3 Ravna Gora</b>	29,5	0,261	8,22	11,4	<0,063	1318	<0,039	<0,130	<0,063	6,36	21,5	6155	<1,48	557
<b>4 Ravna Gora</b>	33,0	0,341	11,3	12,4	<0,063	1490	<0,039	<0,130	<0,063	6,33	26,2	7435	<1,48	580
<b>5 Ravna Gora</b>	77,1	<0,234	24,8	35,4	<0,063	3819	<0,039	<0,130	<0,063	17,9	79,9	19890	<1,48	1619
<b>6 Tuk Mrkopaljski</b>	17,0	<0,234	7,98	7,94	<0,063	892	<0,039	<0,130	<0,063	4,17	16,3	5102	<1,48	425
<b>7 Tuk Mrkopaljski</b>	26,3	<0,234	8,40	4,99	<0,063	972	<0,039	<0,130	<0,063	5,98	23,0	6237	<1,48	560
<b>8 Tuk Mrkopaljski</b>	23,3	<0,234	7,80	7,32	<0,063	937	<0,039	<0,130	<0,063	4,58	15,8	5421	<1,48	435
<b>9 Tuk Mrkopaljski</b>	27,5	<0,234	9,28	9,91	<0,063	1227	<0,039	<0,130	<0,063	5,64	26,5	6480	<1,48	606
<b>10 Tuk Mrkopaljski</b>	22,4	<0,234	9,64	8,78	<0,063	1230	<0,039	<0,130	<0,063	5,65	19,0	6776	<1,48	522
<b>11 Matić Poljana</b>	43,8	<0,234	9,19	8,97	<0,063	1093	<0,039	<0,130	<0,063	11,2	26,7	5512	<1,48	494
<b>12 Matić Poljana</b>	26,8	<0,234	9,21	11,3	<0,063	1367	<0,039	<0,130	0,116	6,82	17,5	5517	<1,48	527
<b>13 Matić Poljana</b>	34,4	<0,234	9,06	4,34	<0,063	757	<0,039	<0,130	0,242	6,60	20,1	5071	<1,48	390
<b>14 Matić Poljana</b>	50,5	<0,234	8,19	7,35	<0,063	1252	<0,039	<0,130	0,830	4,71	13,6	6162	<1,48	474
<b>15 Matić Poljana</b>	27,9	<0,234	8,95	7,39	<0,063	1008	<0,039	<0,130	<0,063	5,08	19,9	4573	<1,48	390

**Tablica 17. nastavak**

	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Pb</b>	<b>S</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>1 Ravna Gora</b>	159	<0,178	9,38	0,523	929	<0,581	1010	<1,14	<2,80	2,70	0,605	<0,338	<2,35	9,10
<b>2 Ravna Gora</b>	244	<0,178	23,4	0,410	1017	<0,581	1080	<1,14	<2,80	1,59	0,515	<0,338	<2,35	8,70
<b>3 Ravna Gora</b>	174	<0,178	11,8	0,737	1104	<0,581	921	<1,14	<2,80	2,06	0,658	<0,338	<2,35	9,98
<b>4 Ravna Gora</b>	205	<0,178	13,9	1,10	1158	<0,581	1085	<1,14	<2,80	1,26	0,407	<0,338	<2,35	11,4
<b>5 Ravna Gora</b>	730	<0,178	45,8	1,54	2597	<0,581	2578	<1,14	<2,80	4,08	0,987	<0,338	<2,35	29,7
<b>6 Tuk Mrkopaljski</b>	119	<0,178	9,57	0,424	1289	<0,581	632	<1,14	<2,80	2,10	0,977	<0,338	<2,35	5,89
<b>7 Tuk Mrkopaljski</b>	190	<0,178	27,0	0,646	1519	<0,581	856	<1,14	<2,80	0,649	0,581	<0,338	<2,35	8,87
<b>8 Tuk Mrkopaljski</b>	171	<0,178	8,12	0,494	1217	<0,581	679	<1,14	<2,80	0,698	0,700	<0,338	<2,35	6,41
<b>9 Tuk Mrkopaljski</b>	264	<0,178	18,5	0,570	1777	<0,581	1024	<1,14	<2,80	2,16	0,883	<0,338	<2,35	9,64
<b>10 Tuk Mrkopaljski</b>	215	<0,178	10,7	0,564	1659	<0,581	779	<1,14	<2,80	1,41	0,379	<0,338	<2,35	7,63
<b>11 Matić Poljana</b>	99,7	<0,178	17,6	0,875	1246	<0,581	809	<1,14	<2,80	1,73	0,654	<0,338	<2,35	10,9
<b>12 Matić Poljana</b>	152	<0,178	17,9	0,860	1353	<0,581	827	<1,14	<2,80	2,47	<0,276	<0,338	<2,35	7,59
<b>13 Matić Poljana</b>	131	<0,178	23,4	0,871	734	<0,581	651	<1,14	<2,80	0,873	1,01	<0,338	<2,35	6,67
<b>14 Matić Poljana</b>	128	<0,178	16,1	0,870	1006	<0,581	999	<1,14	<2,80	2,61	0,978	<0,338	<2,35	7,25
<b>15 Matić Poljana</b>	159	<0,178	23,3	0,357	785	<0,581	721	<1,14	<2,80	0,946	0,436	<0,338	<2,35	7,35

**Tablica 18.** Pseudokupni udjeli (mg/kg) odabranih kemijskih elemenata u uzorcima tala s područja Gorskog kotara

	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
<b>1 Vrbovsko izvor</b>	32250	<45,7	<12,8	148	<4,01	<197	<0,558	5,17	33,9	12,0	17370	8374	12,9	2151
<b>2 Vrbovsko izvor</b>	35950	<45,7	<12,8	160	<4,01	346	<0,558	4,43	33,6	9,72	16450	8564	11,4	1951
<b>3 Vrbovsko izvor</b>	47270	<45,7	15,3	272	<4,01	<197	0,564	5,93	51,3	16,0	27430	13310	19,1	3048
<b>4 Vrbovsko izvor</b>	41220	<45,7	<12,8	235	<4,01	<197	<0,558	6,29	43,2	11,9	19730	11170	17,1	2527
<b>5 Vrbovsko izvor</b>	39110	<45,7	12,9	182	<4,01	<197	0,570	5,16	39,9	18,7	22640	8856	17,8	2538
<b>6 Vrbovsko - željezni most</b>	20020	<45,7	<12,8	72,1	<4,01	272	<0,558	2,51	19,4	12,8	16360	4345	8,98	1238
<b>7 Vrbovsko - željezni most</b>	21300	<45,7	14,4	110	<4,01	379	0,725	3,18	22,5	16,8	15130	5005	<11,4	1250
<b>8 Vrbovsko - željezni most</b>	25000	<45,7	<12,8	110	<4,01	378	0,610	5,25	28,2	13,9	17510	5130	<11,4	1500
<b>9 Vrbovsko - željezni most</b>	14420	<45,7	<12,8	74,5	<4,01	824	0,602	3,34	15,4	17,6	9750	3404	<11,4	1065
<b>10 Vrbovsko - željezni most</b>	15310	<45,7	<12,8	78,0	<4,01	517	<0,558	2,64	18,8	17,8	8053	3602	<11,4	882
<b>11 Skrad - Bukovski</b>	11690	<45,7	20,1	36,5	<4,01	793	0,623	<2,35	10,6	7,79	4643	2657	<11,4	716
<b>12 Skrad - Bukovski</b>	10490	<45,7	16,8	35,7	<4,01	1026	<0,558	<2,35	8,84	6,38	4905	2565	<11,4	671
<b>13 Skrad - Bukovski</b>	20650	<45,7	25,4	66,3	<4,01	<197	<0,558	<2,35	13,0	6,25	6345	5049	<11,4	1141
<b>14 Skrad - Bukovski</b>	20540	<45,7	27,7	71,7	<4,01	<197	<0,558	<2,35	15,6	7,54	6081	5262	<11,4	1047
<b>15 Skrad - Bukovski</b>	17450	<45,7	28,3	65,9	<4,01	698	<0,558	<2,35	13,3	5,92	4272	4404	<11,4	982
<b>16 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	43390	<45,7	15,6	220	<4,01	<197	<0,558	7,00	47,7	17,7	32060	11450	13,5	2689
<b>17 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	32780	<45,7	<12,8	120	<4,01	471	<0,558	4,06	30,0	12,6	19240	6707	<11,4	2057
<b>18 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	41240	<45,7	<12,8	151	<4,01	207	0,684	5,40	44,0	20,3	32860	8408	27,7	3264
<b>19 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	37070	<45,7	17,9	152	<4,01	<197	0,803	4,60	41,6	17,5	27480	7323	19,9	2800
<b>20 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	37140	<45,7	19,4	182	<4,01	<197	0,730	4,74	37,4	12,8	20170	8625	12,1	2270

**Tablica 18. nastavak**

	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Pb</b>	<b>S</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>1 Vrbovsko izvor</b>	57,2	<1,76	492	6,69	338	26,7	383	<41,3	<18,4	24,6	971	<30,1	101	31,3
<b>2 Vrbovsko izvor</b>	35,7	<1,76	563	<5,34	372	27,8	496	<41,3	<18,4	25,5	1379	<30,1	112	34,3
<b>3 Vrbovsko izvor</b>	70,7	<1,76	921	8,67	410	34,8	330	<41,3	<18,4	40,9	1832	<30,1	153	40,6
<b>4 Vrbovsko izvor</b>	50,8	<1,76	741	5,68	407	33,3	580	<41,3	<18,4	35,1	1971	<30,1	105	35,6
<b>5 Vrbovsko izvor</b>	59,4	<1,76	557	8,08	518	43,4	742	<41,3	<18,4	27,6	1130	<30,1	116	42,4
<b>6 Vrbovsko - željezni most</b>	33,1	<1,76	212	<5,34	397	34,7	760	<41,3	<18,4	28,0	630	<30,1	69,8	20,9
<b>7 Vrbovsko - željezni most</b>	35,8	2,02	189	<5,34	609	54,4	876	<41,3	<18,4	48,0	761	<30,1	74,4	17,7
<b>8 Vrbovsko - željezni most</b>	47,4	<1,76	412	<5,34	340	33,2	514	<41,3	<18,4	41,3	1270	<30,1	95,1	20,0
<b>9 Vrbovsko - željezni most</b>	35,7	4,93	253	6,76	535	52,4	1699	<41,3	<18,4	24,3	808	<30,1	37,1	36,0
<b>10 Vrbovsko - željezni most</b>	32,6	<1,76	220	<5,34	598	48,2	1750	<41,3	<18,4	28,2	888	<30,1	53,8	20,6
<b>11 Skrad - Bukovski</b>	14,8	<1,76	287	<5,34	375	32,2	1009	<41,3	<18,4	17,9	369	<30,1	29,4	22,9
<b>12 Skrad - Bukovski</b>	18,9	<1,76	215	<5,34	366	33,5	972	<41,3	<18,4	15,8	360	<30,1	32,7	21,8
<b>13 Skrad - Bukovski</b>	13,5	<1,76	199	<5,34	204	14,3	274	<41,3	<18,4	15,0	463	<30,1	43,0	10,7
<b>14 Skrad - Bukovski</b>	16,4	1,76	358	<5,34	273	18,4	463	<41,3	<18,4	20,3	710	<30,1	48,2	<14,7
<b>15 Skrad - Bukovski</b>	14,3	<1,76	221	<5,34	310	28,2	663	<41,3	<18,4	19,2	608	<30,1	42,6	19,2
<b>16 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	81,8	<1,76	726	6,21	455	26,3	341	<41,3	<18,4	31,6	1923	<30,1	130	26,6
<b>17 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	63,5	<1,76	325	<5,34	450	34,3	364	<41,3	<18,4	18,1	935	<30,1	88,2	25,5
<b>18 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	111	<1,76	310	9,23	435	30,5	301	<41,3	<18,4	19,2	964	<30,1	105	35,5
<b>19 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	82,0	<1,76	347	9,68	407	36,7	361	<41,3	<18,4	20,6	1105	<30,1	106	31,2
<b>20 Ravna Gora "Javorova kosa"</b>	52,9	<1,76	520	6,51	441	30,9	362	<41,3	<18,4	29,3	1451	<30,1	108	20,6

**Tablica 18. nastavak**

	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>B</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Li</b>	<b>Mg</b>
<b>21 Tuk Mrkopaljski</b>	23150	<45,7	16,2	111	<4,01	1201	0,773	6,24	33,9	11,5	10450	5438	14,0	2436
<b>22 Tuk Mrkopaljski</b>	20240	<45,7	13,3	96,1	<4,01	1368	<0,558	4,99	28,9	11,2	8325	4369	<11,4	1892
<b>23 Tuk Mrkopaljski</b>	20710	<45,7	13,4	81,2	<4,01	1078	1,02	4,77	27,2	12,7	10790	4154	11,9	2353
<b>24 Tuk Mrkopaljski</b>	17180	<45,7	15,3	75,4	<4,01	1083	<0,558	4,74	24,8	8,48	7489	3752	<11,4	1682
<b>25 Tuk Mrkopaljski</b>	21090	<45,7	17,2	88,6	<4,01	1221	0,658	4,78	28,7	12,7	9980	4277	22,2	2210
<b>26 Matić poljana</b>	19990	<45,7	16,1	148	<4,01	1866	1,57	5,11	28,1	21,8	10720	4111	<11,4	1789
<b>27 Matić poljana</b>	26080	<45,7	19,0	103	<4,01	1152	1,05	6,62	38,0	18,9	14130	4700	<11,4	2825
<b>28 Matić poljana</b>	21910	<45,7	25,7	97,6	<4,01	1474	<0,558	5,42	29,7	14,8	8946	4120	14,5	2156
<b>29 Matić poljana</b>	19980	<45,7	18,0	91,9	<4,01	1059	1,11	4,36	29,8	15,7	11140	4366	<11,4	1937
<b>30 Matić poljana</b>	22470	<45,7	16,3	95,2	<4,01	1451	0,586	5,20	31,7	15,1	13430	4054	18,7	2299
<b>31 Begovo Razdolje</b>	24500	<45,7	18,4	81,6	<4,01	1274	1,01	8,08	60,4	26,8	17400	3865	22,9	3061
<b>32 Begovo Razdolje</b>	19550	<45,7	17,6	77,3	<4,01	1183	<0,558	5,89	32,9	13,5	11420	3564	<11,4	2206
<b>33 Begovo Razdolje</b>	18690	<45,7	15,7	72,7	<4,01	1106	<0,558	5,36	30,3	11,1	11260	3237	<11,4	2067
<b>34 Begovo Razdolje</b>	25070	<45,7	26,8	100	<4,01	1483	0,869	10,5	121	23,3	16760	4562	<11,4	3162
<b>35 Begovo Razdolje</b>	23850	<45,7	19,2	86,8	<4,01	1383	1,08	7,31	51,0	25,6	17490	3899	17,1	3202

**Tablica 18. nastavak**

	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Pb</b>	<b>S</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sr</b>	<b>Ti</b>	<b>Tl</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>21 Tuk Mrkopaljski</b>	96,6	<1,76	385	14,6	1059	41,4	897	<41,3	<18,4	30,2	1479	<30,1	72,7	50,0
<b>22 Tuk Mrkopaljski</b>	107	<1,76	390	12,0	916	37,8	817	<41,3	<18,4	27,6	1507	<30,1	72,3	43,6
<b>23 Tuk Mrkopaljski</b>	105	<1,76	249	14,7	1083	50,3	910	<41,3	<18,4	24,3	1006	<30,1	57,8	47,3
<b>24 Tuk Mrkopaljski</b>	88,6	<1,76	306	12,7	852	37,3	658	<41,3	<18,4	23,8	1008	<30,1	76,8	40,6
<b>25 Tuk Mrkopaljski</b>	107	<1,76	342	12,9	1118	44,6	941	<41,3	<18,4	26,8	1236	<30,1	63,3	50,3
<b>26 Matić poljana</b>	190	<1,76	275	10,4	1085	101	1133	<41,3	<18,4	36,9	1501	<30,1	65,2	68,1
<b>27 Matić poljana</b>	140	<1,76	414	22,5	1164	64,8	1359	<41,3	<18,4	30,4	1664	<30,1	86,6	68,2
<b>28 Matić poljana</b>	101	<1,76	440	10,3	665	54,4	877	<41,3	<18,4	32,4	1830	<30,1	64,1	42,1
<b>29 Matić poljana</b>	182	<1,76	246	10,4	974	70,4	1202	<41,3	<18,4	34,4	1361	<30,1	74,6	62,4
<b>30 Matić poljana</b>	193	<1,76	265	16,7	935	47,0	892	<41,3	<18,4	31,9	1421	<30,1	84,5	57,7
<b>31 Begovo Razdolje</b>	221	<1,76	276	49,1	913	37,6	634	<41,3	<18,4	23,5	1125	<30,1	112	94,0
<b>32 Begovo Razdolje</b>	144	<1,76	356	16,0	798	34,2	533	<41,3	<18,4	24,5	1125	<30,1	80,0	49,8
<b>33 Begovo Razdolje</b>	134	<1,76	253	15,5	803	37,2	613	<41,3	<18,4	22,9	1340	<30,1	63,4	44,4
<b>34 Begovo Razdolje</b>	218	51,1	355	269	832	34,8	524	<41,3	<18,4	27,7	1242	<30,1	122	85,3
<b>35 Begovo Razdolje</b>	243	<1,76	303	38,5	877	36,8	640	<41,3	<18,4	24,6	1178	<30,1	102	85,7