

Elementi u tragovima u uzorcima tla Medvednice - ekstrakcija razrijeđenim kiselinama i određivanje tehnikom ICP-AES

Grba, Darko

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:104684>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-09**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET
ŠUMARSKI ODSJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ
ŠUMARSTVO

DARKO GRBA

ELEMENTI U TRAGOVIMA U UZORCIMA TLA MEDVEDNICE –
EKSTRAKCIJA RAZRIJEĐENIM KISELINAMA I ODREĐIVANJE
TEHNIKOM ICP-AES

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, rujan 2016.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

Zavod:	Zavod za ekologiju i uzgajanje šuma
Predmet:	Kemija s biokemijom
Mentor:	Doc.dr.sc. Vibor Roje
Asistent-znanstveni novak:	–
Student:	Darko Grba
JMBAG:	0068213292
Akad.godina:	2015/2016.
Mjesto, datum obrane:	Zagreb, 29.9.2016.
Sadržaj rada:	Slika: 6 Tablica: 7 Navoda literature: 13
Sažetak:	<p>Poznavanje udjela metala i polimetala u tlima zanimljivo je kako s geokemijskog aspekta tako i u smislu procjene bioraspoloživosti istih, poglavito u slučajevima povišenih koncentracija kemijskih elemenata štetnih za okoliš.</p> <p>U ovom radu bit će provedena analiza odabranih metala i polimetala u uzorcima šumskih tala izuzetim s Medvednice. Ekstrakcija je obavljena u blagim uvjetima; razrijeđenim kiselinama – klorovodičnom, odnosno octenom kiselinom, pri sobnoj temperaturi. Određivanje elemenata u ekstraktima obavljeno je tehnikom atomske emisijske spektometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).</p>

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Općenito o teškim metalima u tlu i njihovoj ulozi.....	1
1.2. Dosadašnja važnija istraživanja na tlima Medvednice.....	5
1.3. Ekstrakcija metala iz uzoraka tla blagim sredstvima.....	6
2. CILJ RADA.....	8
3. MATERIJAL I METODE.....	9
3.1. Kemikalije.....	9
3.2. Instrumenti.....	10
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	14
4.1. Detekcijska granica.....	14
4.2. Kontrola kvalitete mjerenja.....	16
4.3. Rezultati analize elemenata u tragovima u uzorcima tla	
Medvednice.....	18
5. ZAKLJUČAK.....	21
6. LITERATURA.....	22
7. PRILOZI.....	23

1. UVOD

1.1. Općenito o teškim metalima u tlu i njihovoj ulozi

Pojam teški metali podrazumijeva kemijske elemente čija je relativna gustoća veća od 5 g/dm³. Teški metali se dijele na esencijalne mikroelemente u koje se ubrajaju (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni) i potencijalno toksične ili neesencijalne elemente u koje se ubrajaju oni metali koji nisu biogeni i djeluju isključivo toksično kao što su (Cd, Cr, Pb, Hg, As). Od ukupno deset najzastupljenijih metala u prirodi, njih sedam pripada teškim metalima, a od toga šest metala svrstava se u podskupinu esencijalnih mikroelemenata.

Teški metali imaju višestruku važnost. Oni predstavljaju značajnu sirovinu za brojne industrijske grane, neki od njih su neophodni za žive organizme, mogu djelovati povoljno na produktivnost poljoprivrede i većina od njih je često značajan zagađivač životne sredine. Porijeklo teških metala u tlu je različito. Može biti geogeno, odnosno prirodno ili je njihovo porijeklo u tlu vezano za vanjske faktore, najčešće pod utjecajem čovjeka (antropogeno i imisijsko).

Teški metali u vidu finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se kao teško topivi karbonati, sulfidi ili sulfati talože na dnu vodenih površina. Onečišćenje tla razlikuje se od onečišćenja vode, budući da zbog svog geogenog porijekla u tlu teški metali postoje puno dulje nego u ostalim dijelovima biosfere. U tlo dopijevaju putem kiselih kiša i putem prašine, te čađe na što je izravno kriv ljudski faktor. Najznačajniji antropogeni izvori zagađivanja zemljišta teškim metalima su: intenzivan promet, metalna industrija, rudnici, talionice metala, organska i mineralna gnojiva i gradski otpad.

U tlu će se teški metali vezati kao adsorpcijski kompleks ili će se nalaziti u ionskom obliku u otopini tla. Biljci su pristupačni iz vodene otopine ili nespecifično vezani na adsorpcijskom kompleksu. Sposobnost sorpcije iona nekog metala najviše ovisi o obliku u kojem se nalazi u tlu, a manje o njegovoj količini. Sposobnost akumulacije teških metala razlikuje se kod pojedinih biljnih vrsta. Najintenzivnije se nakupljaju u biljkama cink, bor, molibden, kobalt, u manjoj mjeri mangan, željezo i aluminijski, a najmanje bakar, olovo i krom. U elemente koji se intenzivno translociraju ubrajaju se: mangan, kadmij, bor, molibden i selen, srednje se translociraju nikal, kobalt, bakar, dok se krom, olovo i živa translociraju sporo.

Visoke koncentracije teških metala u biljci izazivaju anatomske, morfološke i fiziološke promjene na biljkama, utječu na metabolizam fitohormona, tj. na rast biljaka, smanjuju intenzitet fotosinteze, utječu na vodni režim biljaka itd.

Cd – kadmij

Kadmij je teški metal vrlo sličan Zn. Pristupačnost u tlu zavisi najviše od pH reakcije tla, te sadržaju ostalih kationa. Iz tla se brzo usvaja u biljku, a u biljci vrlo brzo nastavlja transport putem ksilema. Ca i Zn smanjuju primanje Cd koje u velikoj mjeri ovisi i o njegovoj koncentraciji u tlu. Višak Cd u biljci može poremetiti metabolizam Fe i izazvati klorozu. U ishrani životinja je kumulativni otrov, te remeti metabolizam Ca i P, uzrokuje bolesti kostiju, respiratornih organa i živčanog sustava. Glavni izvor onečišćenja Cd su talionice metala, a u tlo može doći i primjenom gradskog smeća kao gnojiva, komposta i mulja, te gnojidbom fosforim gnojivima.

Cr – krom

Tla većinom sadrže ispod 100 ppm kroma, gdje se pojavljuje u različitim oksidacijskim stanjima (od +2 do +6) i u elementarnom stanju (valencija 0). On je toksičan metal, a toksičnost ovisi o oksidacijskom stanju. Spojevi šesterovalentnog Cr klasificirani su kao vrlo otrovni zbog visokog oksidacijskog potencijala i sposobnosti prodiranja u ljudsko tijelo, te su mnogi kancerogeni. Do trovanja dolazi samo ako ga tla ili pitka voda sadrže u većoj količini. Trovalentni Cr je nutritivni element, te se nalazi u mnogim namirnicama (poriluk, melasa, pivski kvasac, orasi...). Krom je značajan u organizmu jer sudjeluje u razgradnji šećera tako što utječe na djelovanje inzulina. Nedostatak kroma uzrokuje pojavu dijabetesa, kolesterola i masnoće u krvi. Također utvrđeno je da izaziva alergijske reakcije. U atmosferu, tlo i vodu dospjeva prvenstveno iz industrijske proizvodnje.

Cu – bakar

Biljke usvajaju bakar kao ion Cu^{2+} ili u vidu kelata. Proces usvajanja je aktivan i smatra se da postoji specifičan prenositelj. Kod usvajanja bakru konkurenciju čine Mn, Fe i Zn, a također je zapaženo da dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom često izaziva

nedostatak bakra. Korijen ga sadrži u znatnim količinama zato što je translokacija bakra osrednja u oba pravca. Biljke sadrže 2 – 20 ppm bakra u suhoj tvari, a slabo su opskrbljene bakrom ako je koncentracija ispod 4 ppm. Usvaja se kao Cu^{2+} i pripada skupini teških metala koji se čvrsto sorbiraju na koloide tla. Bakar u tlu vodi podrijetlo iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} . U tlu bakar gradi stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima i kao takav je biljkama slabo pristupačan. Zbog toga se manjak bakra javlja na humoznim tlima. Sadržaj bakra u tlu prosječno je 5 – 50 ppm.

Fe – željezo

Biljke usvajaju željezo u obliku iona Fe^{2+} , Fe^{3+} te u obliku kelata. Usvajanje je povezano s redukcijom pa kod nedostatka željeza u tlu biljke izlučuju iz korijena fenole i reducirajuće agense. Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju bakar, kobalt, nikel, cink, krom i mangan, a kod viših vrijednosti pH smetaju Ca^{2+} i fosfati. Važno je napomenuti da nitratna ishrana smanjuje, a amonijačna povećava usvajanje željeza. Koncentracija željeza u biljkama je najčešće unutar granice 50 – 1000 ppm. Pokretljivost je u biljkama osrednja do loša jer je 80 – 90 % željeza čvrsto vezano. Željezo je potrebno za sintezu klorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju N_2 , transport elektrona. Krična granica nedostatka željeza je 50 – 150 ppm u suhoj tvari, a manjak se očituje interkostalnom klorozom. Suvišak željeza se rijetko događa osim u vrlo kiselim, slabo prozračnim tlima. Krična toksična granica željeza je 400 – 1000 ppm. U tlu željezo potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Njihovim raspadanjem oslobađa se željezo koje u kiselim tlima brzo gradi sekundarne minerale. Rezerve u tlu su najvećim dijelom anorganske prirode i ukupni sadržaj željeza obično je između 0,5 i 4,0 %. Sadrže ga karbonati, oksidi, silikati, sulfide, a najznačajniji su hematit i geotit.

Mn – mangan

Prosječan sadržaj u biljkama je 50 – 250 ppm, a ovisi od biljne vrste i biljnog dijela. Sastavni je dio mnogih enzima, a nezamjenjiva je uloga u fotosintetičkom transportu. Vrlo značajnu ulogu ima u oksidoredukcijskim procesima. Aktivator je elektrona u fotolizi vode. Značajan je za ekonomičnije iskorištavanje drugih hraniva u tlu.

Toksičnost mangana javlja se kada ga je u tlu koncentracija veća od 1000 ppm. U tlu najvećim dijelom potječe iz MnO_2 , sadrže ga različiti oksidi stupnja oksidacije od +2 do +7. Ukupan sadržaj Mn u tlima je 200 – 3000 ppm od čega je biljkama raspoloživo 0,1 – 1,0%. U neutralnoj i bazičnoj sredini pristupačnost mangana je smanjena, a raspoloživost raste povećanjem kiselosti i redukcije do Mn^{2+} . Reducirani Mn biljke lako usvajaju te se označava se kao aktivan oblik, dok su više oksidirani oblici inaktivni. Oranični sloj ga sadrži više o odnosu na podoranične slojeve, isto tako više ga je na težim i karbonatnim, a manje na lakim i pjeskovitim tlima. U vlažnijim uvjetima, porastom redukcije, pristupačnost se poboljšava.

Mo – molibden

Biljke sadrže vrlo malo molibdena čak ispod 1 ppm (0,1 – 0,5 ppm u suhoj tvari), a relativno veći sadržaj molibdena je u leguminozama i krstašicama. Pokretljivost molibdena u biljkama je osrednja. Biljke ga usvajaju u obliku MoO_4^{2-} i u biljkama egzistira kao anion pa mu pristupačnost raste porastom lužnatosti. Molibden je nezamjenjiv kod mikroorganizama koji vrše fiksaciju atmosferskog N_2 . Fiziološka uloga mu je da sudjeluje u oksidaciji sulfita do sulfata, redukciji nitrata te se kod nedovoljne opskrbe molibdenom smanjuje aktivnost nitratne reduktaze i dolazi do narušavanja kloroplastne strukture. Manjak molibdena je rijetka pojava kad imamo manje od 0,1 ppm u suhoj tvari lišća. Kritična granica toksičnosti je 200 – 1000 ppm. Molibden je prijelazni element koji je u vodenoj sredini anion. Sadržaj molibdena u tlima je izuzetno nizak 0,6 – 3 ppm. Kisela tla sa dosta slobodnog željeza i aluminija sadrže malo molibdena.

Ni – nikal

Nikal se u biljkama nalazi u vrlo niskim koncentracijama od 1– 10 ppm, pretežno u dvovalentnom obliku. Toksične granice od 10 – 50 ppm može lako dostići na tlima koja su kontaminirana primjenom gradskog otpada kao organskog gnojiva ili na tlima gdje je matični supstrat bogat Ni, kao što su primjerice lapori. Značajan je za usvajanje Fe, neophodan za aktivnost enzima ureaze, a ima utjecaj i na klijanje sjemena.

Pb – olovo

Olovo je teški metal i glavni kemijski polutant okoliša, porijeklo mu je prvenstveno od prometnih sredstava jer je još uvijek sastavni dio goriva. Veći dio olova oslobođenog ispušnim plinovima pada do 100 m od prometnice, pa tako biljke uz prometnicu mogu sadržavati i do 150 ppm Pb. U gornjim horizontima tla, gdje ga se najviše deponira, vrijednosti mogu doseći i do 3000 ppm. Olovo u organizmu inhibira rad nekih enzima, a može uzrokovati paralizu i oštećenje mozga.

Zn – cink

Sadržaj cinka u biljkama je nizak i zavisno od biljne vrste varira od 0,6 ppm do 83 ppm. Biljke ga usvajaju kao Zn^{2+} , $ZnCl^+$, Zn – kelate i za razliku od Fe, Mn, Cu i Mo u biljkama je uvijek Zn^{2+} . Cink se usvaja aktivno i njegovom usvajanju antagonistički djeluju veće količine kalcija i magnezija. Fiziološka uloga cinka je velika u biosintezi DNA i RNA, sintezi proteina i sintezi auksina. Kritična granica nedostatka cinka je 15 – 30 ppm u suhoj tvari lišća. Biljke osjetljive na nedostatak cinka su kukuruz, lan i soja, a otporne žita. Suvišak cinka se rijetko javlja i to samo na kiselim tlima, a kritična granica suviška je 200 – 500 ppm u suhoj tvari lišća. U tlu vodi podrijetlo iz primarnih i sekundarnih minerala. Kisele stijene sadrže manje cinka (granit, gnajs), a alkalne znatno više (bazalt). Prosječan sadržaj cinka u tlu je 5 – 20 ppm. Pristupačnost cinka je veća u kiselim tlima i u tim okolnostima postoji opasnost od njegovog ispiranja. Nedostatak cinka javlja se najčešće na teškim glinovitim tlima. Cink se čvrsto sorbira na izmjenjivački kompleks tla te mu je koncentracija u vodenoj fazi izuzetno niska.

1.2. Dosadašnja važnija istraživanja na tlima Medvednice

Zbog povezanosti sa Zagrebom, već nekoliko desetljeća Medvednica plijeni pozornost brojnih geologa. Vrlo je složene tektonske, geološke i litološke građe. Brojni dokazi o rudarskim iskopima mineralnih sirovina dokazuju kako je Medvednica imala značajnu ulogu što se tiče rudarstva. Njenu litološku osnovu i geokemijske karakteristike, pominje su dočarali stručnjaci svojim brojnim istraživanjima. Na osnovi geoloških istraživanja izrađivane su i sekcije geoloških karata Zagreba i Ivanić-Grada mjerila 1:100 000. Provođena su i različita istraživanja, koja su podrazumijevala i pretragu nekih

kemijskih elemenata u tlima (Jelaska & Nikolić, 2000; Šerić Jelaska, 2007; Pernar *et al.*, 2009; Galović *et al.*, 2012; Galović & Peh, 2014). Što se pedološkog dijela tiče, takva istraživanja su provođena u manjoj mjeri nego geološka. Od novijih istraživanja valja izdvojiti rad Pernara i suradnika (Pernar *et al.*, 2009) u kojemu su opisane značajke tla u području bukovo–jelovih sastojina na Medvednici. Masiv Medvednica u širem opsegu okružen je naplavnim riječnim dolinama Save, Krapine i Lonje i proteže se od Podsuseda na jugozapadu do Donjeg i Gornjeg Orešja na sjeveroistoku. Sačinjena je od nekoliko gora kao što su Zagrebačka gora, Zelinska gora, te najmanja gorska jezgra smještena između Gornje Stubice i Marije Bistrice. Medvednica se prostire u obliku „spljoštene“ elipse u smjeru jugozapad–sjeveroistok, u dužini od 40 km i s najvećom širinom od 15 km u središnjem dijelu. Dijelovi Medvednice razlikuju se svojim postankom, pa se tako nailazi na različite oblike u tom području; npr. paleozojske stijene, stijene mezozoika, paleogenski sedimenti, sedimenti neogena, itd. (Perković, 2013).

1.3. Ekstrakcija metala iz uzoraka tla blagim sredstvima

Ekstrakcija je postupak potpunog ili djelomičnog odjeljivanja smjese tvari koje imaju nejednaku topivost u različitim otapalima. Smjesa koja se odjeljuje obrađuje se otapalom da bi se iz nje izdvojila lakše topiva komponenta kao otopina. Intenzivnim miješanjem ishodišne smjese i drugoga otapala preko što veće dodirne površine i što dulje vrijeme, te uzastopnim ponavljanjem postupka s manjim količinama drugoga otapala, pospješuje se otapanje i povećava količina ključne sastavnice u otapalu. Ekstrakcijom se ne dobiva čista sastavnica, nego dvije nove smjese, tj. otopina iz koje se sastavnica odvaja (rafinat) i otopina obogaćena sastavnicom koja se odvaja (ekstrakt).

Kada je riječ o metodama ekstrakcije metalâ iz uzoraka tala, u praksi su prisutni različiti pristupi, glede izbora ekstrakcijskog sredstva, trajanja ekstrakcije i sl. Razvoj metoda ekstrakcije i njihovo korištenje započelo je u ranim 1980. godinama s time da primarna funkcija je korištena za vrednovanje metalnih frakcija dostupnih biljkama i dostupnost metala okolišu. Zadnjih 30 godina korištene su metode ekstrakcije jednog metala ili pojedinih metala u skupinama. Nakon predefiniраниh faza u dijelovima tla povezani su u „analize frakcija“ ovisno o IUPAC preporuci (Templeton *et al.*, 2000.). Analiza frakcije korištena je za pristup drugim metalima i metaloidima te njihovoj mobilnosti i pojavi (Hlavaay *et al.*, 2004; Ure and Davidson, 2001.) Ekstraktanti su korišteni za pojedinačnu

ekstrakcijsku proceduru te je prikazivano je da su određeni metali povezani s mineraloškim fazama te određeni metali mogu biti oslobođeni. Za procjenu izloženosti okoliša tragovima metala korištene su posebne grupe ekstraktanata.

2. CILJ RADA

Cilj ovog istraživanja bilo je određivanje tragova metala i metaloida u tlima Medvjednice, a nakon ekstrakcije u blagim uvjetima; razrijeđenim kiselinama – klorovodičnom (HCl) i octenom (CH₃COOH), pri sobnoj temperaturi.

3. MATERIJAL I METODE

3.1. Kemikalije

Certificirani referentni materijal (CRM)

Certificirani referentni materijal koji je korišten u istraživanju:

(i) Metranal-33, Analytica, Czech Republic.

Kiseline

Klorovodična kiselina, HCl, *p.a.*, 36,5 %, Kemika, Zagreb – za pripremu vodene otopine $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Octena kiselina, CH₃COOH, *p.a.* – pripremu vodene otopine $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Ultračista voda

Razrjeđivanja i pranje posuđa rađeno je ultračistom vodom ($0,055 \text{ } \mu\text{S/cm}$) priređenom uređajem Siemens Ultra clear. (Slika 1.) prikazuje uređaj za pripremu ultračiste vode Siemens Ultra clear.



Slika 1. Uređaj za pripravu ultračiste vode Siemens Ultra clear

Uzorci tala s Medvednice

Korišteni uzorci tala s Medvednice (slika 2.) za istraživanje su bili raspoređeni po kiselosti to jest po različitim pH vrijednostima u tri skupine ($\text{pH} < 5,00$; $5,00 < \text{pH} < 6,00$; $\text{pH} > 6,00$).



Slika 2. Uzorci tala za istraživanje s Medvednice

3.2. Instrumenti

Spektrometar ICP-AES

Koncentracije istraživanih elemenata u priređenim otopinama određivane su tehnikom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Stabilni uvjeti za rad uređaja su podešeni te je obavljena vanjska kalibracija serijom standardnih otopina. Na (slici 3). je prikazan spektrometar koji je korišten za istraživanje *Thermo Fischer iCAP6300 Duo*.



Slika 3. Spektrometar (ICP-AES)

Tresilica

Za mućkanje uzoraka korištena je tresilica Tehtnica VIBROMIX 403 EVT (slika 4). Uređaj je korišten za mućkanje uzoraka tala s otopinom određene soli u jednom mjerenju s HCl ili CH₃COOH. Uzorci su mućkani na 200 okr/min., 24 sata bez prestanka.



Slika 4. Mućkalica Tehtnica VIBROMIX 403

Vaga

Uzorci su vagani na vagi Mettler Toledo, NewClassic MF MS105 D4 (slika 5).



Slika 5. Vaga korištena za vaganje uzoraka tala

Ostali korišteni pribor

Ostali korišteni pribor u svrhu istraživanja:

- mikropipete tipa LLG Micropipette maksimalnog volumena 1000 μL i 100 μL
- polipropilenske odmjerne tikvice, 100 mL, Nalgene, USA
- polipropilenske epruvete, ~ 10 mL, Kartell, Italija
- scintilacijske posudice, ~ 20 mL, Nerbe plus, Njemačka
- ormar za rad u atmosferi čistog zraka, Esco Laminar Flow Cabinet
- rukavice od latexa, bez pudera.

Uzorci tla s Medvednice

Uzorci tla su prikupljeni s različitih mjesta s Medvednice kako prikazuje (slika 6.). Uzorci su razvrstani u tri skupine s obzirom na raspon kiselosti ($\text{pH} < 5,00$; $5,00 < \text{pH} < 6,00$; $\text{pH} > 6,00$).



Slika 6. Karta uzorkovanja tala za istraživanje

Metoda rada i obrada uzoraka

Prije samih analiza, sve plastično posuđe je natapano u 10 %-tnoj dušičnoj kiselini, temeljito isprano ultračistom vodom te sušeno na sobnoj temperaturi u atmosferi čistog zraka.

Uzorci tla (cca 1,0000 g) su vagani u scintilacijske posudice od 20 mL. Razrijeđene kiseline, klorovodična i octena, koncentracije 0,1 mol/dm³ priređene su vaganje u odmjerne tikvici volumena 1 L. Potom se dobivena vodena otopina prelijeva u manju

posudicu, kako bi se lakše pristupilo daljnjem postupku. U daljnjem postupku je na uzorke dodavano po 10 ml ekstrakcijske otopine. Nakon toga, priređene smjese su mućkane na tresilici 24 h, pri 200 okr/min. Narednog dana je obavljano filtriranje uzoraka (tj. Ekstrakata) pomoću filtera Santorius, s porama 0,45 μm . Nakon toga otopine uzoraka se zakiseljavaju ultračistom dušičnom kiselinom, 100 μl . Uzorci su, do određivanja metala spektrometrom ICP-AES bili pohranjeni u hladnjaku.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Detekcijska granica

U literaturi je opisano više pristupa za određivanje detekcijskih granica za neku metodu (Currie, 1999; Wayman *et al.*, 1999; Geiß, 2001; Uhrovčik, 2014). Osim toga, razlikuju se i limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ) pa postoji mnogo radova i rasprava o tome koji bi od ta dva pristupa bio bolji pri definiranju neke analitičke metode. Detekcijska granica (LOD – od engl. limit-of-detection) definira se kao trostruka standardna devijacija mjerenjâ analita u slijepoj probi ($LOD = 3 \times \sigma$). U ovome radu detekcijske granice metode analize elemenata u tragovima u uzorcima tala određene su za svaki analizirani element, te za oba ekstraktanta, te računom kao tri standardne devijacije ($LOD = 3 \times \sigma$) koncentracija određenih u slijepim probama. Uzimajući u obzir faktor razrjeđenja. LOD (limit detekcije) predstavlja najnižu vrijednost koncentracijskih razina koja može biti određena u uzorku, a da bude statistički različita od slijepe probe. Vrijednosti detekcijskih granica navedene su u *tablici 3*.

Tablica 1. Detekcijske granice za primijenjenu metodu analize elemenata u tragovima u uzorcima tala, prilikom upotrebe klorovodične i octene kiseline.

	MLOD (mg/kg) klorovodična		MLOD (mg/kg) octena
Al	0,108	Al	0,0076
As	0,011	As	0,013
Ba	11,08	Ba	0,003
Be	0,017	Be	0,008
Ca	0,751	Ca	1,2
Cd	0,0001	Cd	0,0004
Co	0,015	Co	0,01
Cr	0,004	Cr	0,0013
Cu	0,0011	Cu	0,007
Fe	0,076	Fe	0,049
K	1,21	K	0,966
Li	0,046	Li	0,031
Mg	0,042	Mg	0,032
Mn	0,014	Mn	0,021
Mo	0,002	Mo	0,003
Na	0,36	Na	0,222
Ni	0,017	Ni	0,003
Pb	0,005	Pb	0,01
Sb	0,022	Sb	0,022
Se	0,003	Se	0,023
Sr	0,01	Sr	0,006
Ti	0,029	Ti	0,032
Tl	0,024	Tl	0,018
Zn	0,022	Zn	0,063

4.2. Kontrola kvalitete mjerenja

Tablica 2. Rezultati analize certificiranog referentnog materijala Metranal-33, nakon ekstrakcije klorovodičnom kiselinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $N=5$

Ekstraktant HCl	Certificirano (mg/kg)	Izmjereno (mg/kg)		Iskorištenje (%)	Relativna std.dev. (%)
		sred.vrij.	std.dev.		
Al	65000	133	6,73	0,2	5,1
As	16,7	0,3	0,019	1,79	6,5
B	-	1,64	0,053	-	3,2
Ba	495	78,4	1,95	15,8	2,5
Be	2,18	<0,017	-	-	-
Cd	0,32	0,19	0,002	59,3	1,2
Co	-	3,63	0,039	-	1,1
Cr	79,8	1,89	0,082	2,36	4,3
Cu	29,1	5,29	0,301	18,1	5,7
Fe	830	407	26,9	49	6,6
K	1370	667	11,9	48,6	1,8
Li	-	1,52	0,045	-	3
Mg	6150	437	12,4	7,1	2,8
Mn	600	320	4,27	53,3	1,3
Mo	-	<0,002	-	-	-
Na	5480	59,5	0,766	1,08	1,3
Ni	31,3	5,41	0,103	17,28	1,9
Pb	33,5	5,31	0,238	15,8	4,5
Sb	-	<0,022	-	-	-
Se	-	0,14	0,007	-	4,7
Sr	-	18,3	0,185	-	1
Ti	4070	0,37	0,031	0,009	8,4
Tl	-	0,43	0,008	-	2
Zn	24,4	11,3	0,179	46,31	1,6

Tablica 3. Rezultati analize certificiranog referentnog materijala Metranal-33, nakon ekstrakcije octenom kiselinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $N=5$; $N=5$ (octena kiselina)

Ekstraktant: CH ₃ COOH	Certificirano (mg/kg)	Izmjereno (mg/kg)		Iskorištenje (%)	Relativna std.dev. (%)
		sred.vrij.	std.dev.		
Al	65000	24,3	0,8	0,037	3,2
As	16,7	0,033	0,004	0,19	11,4
B	-	2,42	0,09	-	3,8
Ba	495	7,55	0,22	1,52	2,9
Be	2,18	0,025	0,003	1,14	13,7
Cd	0,32	0,037	0,001	11,5	3,6
Co	-	1,07	0,03	-	3,2
Cr	79,8	0,102	0,003	0,12	3,2
Cu	29,1	0,165	0,005	0,56	3,2
Fe	830	2,34	0,2	0,28	8,7
K	1370	238	8	17,3	3,8
Li	-	0,526	0,026	-	5
Mg	6150	211	8	3,43	3,8
Mn	600	143	5	23,8	4
Mo	-	-	-	-	-
Na	5480	44,3	1,8	0,8	4
Ni	31,3	0,857	0,023	2,73	2,6
Pb	33,5	0,099	0,008	0,29	7,8
Sb	-	<0,022	-	-	-
Se	-	0,073	0,007	-	10,1
Sr	-	9,86	0,39	-	3,9
Ti	4070	0,193	0,014	0,004	7,1
Tl	-	0,226	0,008	-	3,7
Zn	24,4	1,07	0,05	4,38	5,1

Kontrola kvalitete mjerenja provođena je analizom certificiranog referentnog materijala za tla Metranal-33. Rezultati provedenih analiza certificiranog referentnog materijala prikazani su u tablicama. Kod klorovodične kiseline iskorištenje je najmanje za *titanij* (Ti) 0,009%, a najveće za *kadmij* (Cd) 59,3%. Kod octene kiseline situacija je slična, samo je iznos iskorištenja manji: za *titanij* (Ti) 0,004%, a za *kadmij* (Cd) 11,5%.

4.3. Rezultati analize elemenata u tragovima u uzorcima tla Medvednice

Uzorci tla izuzeti s Medvednice podijeljeni su u 3 skupine, prema kiselosti određenoj u vodenoj suspenziji. Tako razlikujemo uzorke za koje vrijedi $\text{pH} < 5,00$; $5,00 < \text{pH} < 6,00$; $\text{pH} > 6,00$. Rezultati analize metala i metaloida u spomenutim uzorcima dani su u tablici U *tablicama 4. i 5.* su rezultati analiza za pojedinačne uzorke tala s Medvednice.

Tablica 4. Rezultati (mg/kg) analize metala i metaloida u uzorcima tla s Medvednice, nakon ekstrakcije klorovodičnom kiselinom, HCl

	Uzorci tla-pH<5				Uzorci tla-5,00 < pH < 6,00;				Uzorci tla-pH>6			
	sr.vrij.	std.dev.	min	max	sr.vrij.	std.dev.	min	max	sr.vrij.	std.dev.	min	max
Al	156	39,2	132	370	401	686	179	2998	214	337,6	0,5	1544
As	0,178	0,093	0,016	0,47	0,343	0,67	-0,01	3,47	0,288	0,33	0,062	1,48
B	0,398	0,22	0,14	0,96	1,25	1,5	0,21	6,4	1,95	1,34	0,514	6,52
Ba	22	23,8	3,15	143	47,7	37	-26,7	162	56,9	70,8	1,83	337
Be	-	-	0	0	-	-	0	0	0,203	0,15	0,031	0,485
Ca	484	330,2	63	1186	1769	2532	216	10628	5727	128	5637	5818
Cd	0,15	0,082	0,04	0,38	0,253	0,15	0,07	0,74	0,604	1,25	0,031	6,34
Co	2,23	2	0,337	9,12	5,08	1,95	0,74	9,82	4,02	2,69	0,143	9,73
Cr	0,935	0,35	0,357	1,72	1,203	1,93	0,13	10,1	0,58	0,94	0,015	4,63
Cu	2,52	1,35	0,68	6,31	2,34	1,85	0,58	9,82	5,24	16,4	0,12	81
Fe	908	347	374	1687	704	449	131	2376	400	534	0,263	2148
K	253	86,9	134	491	224	99	41,7	432	262	146	54,7	666
Li	0,409	0,21	0,164	1,38	0,668	0,45	0,12	1,6	0,34	0,41	0,033	2,01
Mg	196	109	72	686	437	334	24,5	1620	930	673	226	2288
Mn	228	260	5	1068	766	488	195	2286	919	856	76,7	3276
Mo	-	-	0	0	-	-	0	0	-	-	0	0
Na	31,2	16,7	11	88,8	31,3	16	3,68	61,3	29,5	11,5	14,8	60,1
Ni	2,03	0,816	1,03	43,6	4,17	6,2	0,58	32,8	3,62	3,64	0,089	14,7
Pb	17,5	5,66	7,51	27,7	13,5	9,2	2,98	50,6	13,8	29,7	0,047	144
Sb	-	-	0	0	-	-	0	0	-	-	0	0
Se	0,104	0,18	0,001	0,7	0,539	0,42	0,14	1,71	0,619	0,58	0,093	2,19
Sr	2,22	1,42	0,3	6,73	6,79	5,7	0,50	20,4	12,5	10,6	3,7	42,9
Ti	0,72	1,34	0,075	7	0,767	1,38	0,03	7,16	0,369	0,3	0,196	1,29
Tl	0,344	0,45	0,012	1,76	1,18	0,77	0,28	3,48	1,43	1,4	0,11	5,43
Zn	8,97	3,72	4,11	18,3	12,6	7,5	3,25	32,3	17	31,4	0,227	159

Tablica 5. Rezultati (mg/kg) analize metala i metaloida u uzorcima tla s Medvednice, nakon ekstrakcije octenom kiselinom, CH₃COOH

	Uzorci tla-pH<5				Uzorci tla-5,00 < pH < 6,00;				Uzorci tla-pH>6			
	sr.vrij.	std.dev.	min	max	sr.vrij.	std.dev.	min	max	sr.vrij.	std.dev.	min	max
Al	87,2	30,4	35,9	223	47	13,6	23,8	70,2	8,9	8,28	0,008	24,5
As	0,052	0,03	0,007	0,15	0	0	0,004	0,18	0,052	0,09	0,01	0,41
Ba	3,17	1,6	0,83	8,32	5,4	3,7	2,18	17,5	5,57	5,64	0,018	29
Be	0,021	0	0,02	0,02	0	0,06	0,01	0,21	-	-	0	0
Ca	300	202	34,5	699	794	379	140	1466	967	622	1,88	1544
Cd	0,046	0,02	0,01	0,1	0,054	0,03	0,02	0,123	0,047	0,04	0	0,135
Co	0,794	0,57	0,137	2,82	0,88	0,37	0,26	1,79	0,32	0,24	0,001	0,71
Cr	0,151	0,06	0,038	0,274	0,12	0,21	0,03	1,04	0,032	0,02	0,001	0,1
Cu	0,161	0,11	0,032	0,667	0,16	0,11	0,05	0,55	0,13	0,07	0,024	0,3
Fe	50,7	36,1	5,07	134	9	4,1	3,97	17,6	2,21	1,82	0,024	6,66
K	128	47	53,8	252	95,7	47,1	33,8	196	81,2	56,7	0,47	197
Li	0,07	0,02	0,04	0,123	0,06	0,03	0,018	0,14	0,056	0,05	0,015	0,21
Mg	89,5	30,7	41,4	159	158	85,1	42,2	352	416	431	0,02	1210
Mn	111	109	2,54	410	228	109	82	553	190	170	0,036	638
Mo	-	-	0	0	-	-	0	0	0,01	0,002	0,01	0,01
Na	24,6	12	6,6	56,9	24	12,3	5,95	45,5	18,3	12,7	0,3	50,3
Ni	0,542	0,17	0,29	1,05	0,788	1,6	0,12	7,88	0,25	0,22	0,001	0,8
Pb	0,33	0,14	0,096	0,7	0,19	0,12	0,08	0,551	0,08	0,07	0,005	0,24
Sb	-	-	0	0	-	-	0	0	0	0,12	-0,13	0,034
Se	0,08	0,06	0,012	0,25	0,15	0,07	0,07	0,35	0,1	0,103	0,01	0,38
Sr	1,07	0,64	0,146	3	2,39	1,7	0,6	6,43	6,02	6,66	0,003	24,1
Ti	0,16	0,14	0,03	0,6	0,132	0,06	0,031	0,25	0,15	0,07	0,02	0,24
Tl	0,18	0,19	0,009	0,67	0,38	0,2	0,123	0,93	0,314	0,28	0,01	1,04
Zn	2,94	1,2	0,98	5,83	2,08	0,8	0,92	3,41	1,05	1,1	0,03	4,42

5. ZAKLJUČAK

U većini istraživanih uzoraka tala s Medvednice, analizirani metali i metaloidi pronađeni su u vrijednostima masenih udjela koji se, na osnovi literaturnih podataka, mogu okarakterizirati različitim jer su provedene ekstrakcije blagim sredstvima te sukladno tome su i rezultati ili manji od limita detekcije ili veoma niski osim nekih pojedinih metala te su potrebna daljnja istraživanja s ekstraktantima kojima je provedeno istraživanje kako bi se utvrdilo što izmjerene vrijednosti znače u kontekstu (ne)opterećenosti analiziranih tala navedenim metalima i metaloidima.

6. LITERATURA

- Currie, L. A., 1999: Detection and quantification limits: origins and historical overview, *Anal. Chim. Acta*, 391 (2): 127-134
- Florian D., R. M. Barnes, G. Knapp, 1998: Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges.
- Galović, L., Z. Peh, J. Halamić, D. Bukovec, 2012: Geochemical atlas of the Medvednica Mt.: natural distribution of geochemical elements in stream sediments, *J. Maps*, 8 (4): 478-483. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362: 558-565
- Geiß, S., J.W. Einax, 2001: Comparison of detection limits in environmental analysis – is it possible? An approach on quality assurance in the lower working range by verification, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370 (6): 673-678.
- Jelaska, S.D., T.Nikolić, 2000: Geochemical control of the forest plant diversity on Mt. Medvednica, Croatia, *Period. biol.*, 102 (3): 237-243
- Kirsten J. A., M. I. Kisser, 2004: Digestion of Solid Matrices Desk Study – Horizontal. Eurofins A/S, Denmark, NÖ Umweltschutzanstalt, Austria
- Nölte J., 2003: ICP Emission Spectrometry, Wiley-VCH, 281 str., Weinheim.
- Perković, I., 2013: Fizičke značajke tla na Medvednici u svjetlu pedogenetske uloge matičnog supstrata i reljefa, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb
- Pernar, N., J. Vukelić, D. Bakšić, D. Baričević, I. Perković, S. Miko, B. Vrbek, 2009: Soil properties in beech-fir forests on Mt. Medvednica (NW Croatia), *Periodicum biol.*, 111 (4): 427-434.
- Šerić Jelaska, L., M. Blanuša, P. Durbešić, S.D. Jelaska, 2007: Heavy metal concentrations in ground beetles, leaf litter, and soil of a forest ecosystem, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 66: 74-81.
- Uhrovčik, J., 2014: Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects, *Talanta*, 119: 178-180.
- Wayman C., E. Gordon, G. King, 1999: The method detection limit and practical quantitation level: their derivations and regulatory implications, *Proceedings of Waste Management Conference*, Tucson.
- Wood, J. M., 1974: Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment, *Science*, 183 (4129): 1049-1052.

7. PRILOZI

Tablica 6. Rezultati (mg/kg) analize metala i metaloida u pojedinačnim uzorcima tla s Medvednice, nakon ekstrakcije octenom kiselinom

		Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
pH < 5	pH												
1_J16_1,06116g	3,82	95,9	0,155	1,93	< 0,008	151	0,033	0,137	0,175	0,129	78,0	218	0,107
2_J1_0,95806g	3,92	103	0,083	2,67	< 0,008	203	0,022	0,560	0,210	0,353	131	119	0,123
3_M731_0,93018g	4,11	73,5	0,025	2,38	< 0,008	232	0,009	0,605	0,100	0,254	35,3	126	0,045
4_M614_1,08624g	4,12	92,5	0,064	2,21	< 0,008	47,3	0,034	0,778	0,182	0,200	81,1	77,6	0,084
5_M716_1,02791g	4,12	99,0	0,101	2,97	< 0,008	115	0,043	0,413	0,259	0,132	84,1	122	0,109
6_M783_0,94805g	4,36	110	0,092	1,95	< 0,008	58,8	0,027	0,171	0,216	0,092	134	252	0,067
7_M625_nema	4,38												
8_M936_0,95670g	4,40	76,3	0,079	3,75	< 0,008	610	0,068	0,440	0,132	0,110	45,5	53,8	0,069
9_M413_1,01317g	4,41	88,5	0,065	3,30	< 0,008	159	0,059	0,629	0,139	0,121	56,3	98,3	0,083
10_M416_1,06043g	4,42	111	0,089	0,833	< 0,008	34,5	0,074	0,235	0,184	0,178	68,9	162	0,071
11_M832_nema	4,42												
12_M364_1,01819g	4,44	104	0,095	2,28	< 0,008	160	0,037	0,635	0,199	0,135	103	138	0,100
13_M782_1,01917g	4,45	68,4	0,033	2,23	< 0,008	299	0,016	0,236	0,085	0,183	46,9	133	0,042
14_M518_1,00735g	4,48	88,9	0,040	7,31	< 0,008	261	0,023	0,520	0,208	0,218	73,0	148	0,079
15_M717_1,08652g	4,52	74,1	0,058	1,76	< 0,008	129	0,031	0,186	0,138	0,094	57,7	77,8	0,036
16_M267_1,00045g	4,56	68,6	< 0,013	4,02	< 0,008	216	0,049	0,813	0,105	0,133	9,2	141	0,039
17_M833_nema	4,56												
18_J17_0,96973g	4,56	89,6	0,051	3,17	< 0,008	229	0,046	1,45	0,260	0,115	45,1	198	0,088
19_M415_0,40691g	4,59	223	0,069	2,27	< 0,008	420	0,100	0,855	0,274	0,667	120	140	0,086
20_M419_0,93324g	4,59	103	0,017	8,32	< 0,008	108	0,042	0,982	0,149	0,166	18,9	116	0,063
21_M411_1,05603g	4,63	78,4	0,040	2,73	< 0,008	84,9	0,042	1,58	0,146	0,128	23,0	110	0,062
22_M519_1,05651g	4,65	93,9	0,040	2,88	< 0,008	548	0,104	0,513	0,136	0,132	29,0	137	0,060
23_M369_0,96349g	4,67	91,4	0,030	1,71	< 0,008	359	0,023	0,314	0,176	0,137	60,7	115	0,059
24_M663_0,93530g	4,67	98,9	0,086	2,79	< 0,008	289	0,039	0,451	0,242	0,171	83,2	123	0,067
25_M362_0,98732g	4,74	81,6	0,037	3,10	< 0,008	244	0,046	1,71	0,141	0,189	31,7	83,3	0,078
26_M780_0,99887g	4,75	77,9	0,022	3,27	< 0,008	246	0,033	0,982	0,071	0,096	27,7	172	0,039
27_M730_1,00129g	4,81	59,2	< 0,013	4,70	< 0,008	379	0,030	0,712	0,038	0,032	14,5	97,7	0,057
28_M312_1,01866g	4,85	35,9	< 0,013	4,11	0,020	684	0,034	1,11	0,073	0,047	5,1	76,0	0,036
29_M363_1,04683	4,86	65,9	0,037	2,43	< 0,008	468	0,053	0,368	0,087	0,070	32,1	75,3	0,051
30_M318_1,04853g	4,87	84,4	0,026	3,04	< 0,008	135	0,046	0,776	0,133	0,116	31,3	120	0,056
31_M569_1,00819g	4,88	92,0	0,076	2,20	< 0,008	436	0,076	1,08	0,146	0,284	32,5	143	0,062
32_M313_0,96283g	?	55,4	0,060	2,48	< 0,008	672	0,026	0,613	0,095	0,074	24,3	84,3	0,068
33_M361_0,98634g	4,90	48,5	0,030	4,57	0,021	699	0,069	1,74	0,067	0,055	7,09	237	0,075
34_M466_0,92643g	4,95	86,7	0,037	2,07	< 0,008	673	0,076	0,999	0,164	0,173	21,3	134	0,065
35_M513_1,07188g	4,97	70,0	< 0,013	6,25	0,021	276	0,073	2,82	0,115	0,159	12,2	89,3	0,114
36_M412_nema	4,98												

Tablica 6. nastavak

		Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	Zn
pH < 5	pH												
1_J16_1,06116g	3,82	90,0	15,3	< 0,003	23,3	0,429	0,382	< 0,022	0,039	1,03	0,192	< 0,018	5,63
2_J1_0,95806g	3,92	79,8	38,0	< 0,003	22,6	0,368	0,697	< 0,022	0,053	0,645	0,154	0,029	3,46
3_M731_0,93018g	4,11	46,5	95,2	< 0,003	6,60	0,636	0,491	< 0,022	0,067	0,753	0,059	0,152	1,41
4_M614_1,08624g	4,12	71,5	39,8	< 0,003	23,0	0,501	0,481	< 0,022	0,047	0,545	0,157	0,060	3,10
5_M716_1,02791g	4,12	118	33,0	< 0,003	56,9	0,612	0,352	< 0,022	0,042	1,02	0,322	0,044	4,41
6_M783_0,94805g	4,36	87,7	2,54	< 0,003	43,8	0,623	0,257	< 0,022	0,025	0,430	0,145	< 0,018	2,52
7_M625_nema	4,38												
8_M936_0,95670g	4,40	82,4	131,4	< 0,003	24,7	0,347	0,362	< 0,022	0,081	1,73	0,218	0,206	2,80
9_M413_1,01317g	4,41	65,2	57,1	< 0,003	16,7	0,605	0,416	< 0,022	0,042	0,862	0,044	0,093	3,42
10_M416_1,06043g	4,42	79,5	2,81	< 0,003	24,3	0,359	0,270	< 0,022	0,033	0,146	0,190	< 0,018	3,50
11_M832_nema	4,42												
12_M364_1,01819g	4,44	77,8	47,1	< 0,003	34,4	0,504	0,404	< 0,022	0,050	0,857	0,138	0,064	3,13
13_M782_1,01917g	4,45	79,3	43,5	< 0,003	12,4	0,412	0,206	< 0,022	0,031	1,25	0,073	0,072	1,51
14_M518_1,00735g	4,48	83,1	56,2	< 0,003	28,8	0,460	0,385	< 0,022	0,061	0,682	0,603	0,084	3,40
15_M717_1,08652g	4,52	46,8	10,2	< 0,003	16,7	0,380	0,389	< 0,022	0,029	0,622	0,080	< 0,018	2,35
16_M267_1,00045g	4,56	52,1	410	< 0,003	17,0	0,811	0,256	< 0,022	0,249	0,670	0,060	0,674	1,94
17_M833_nema	4,56												
18_J17_0,96973g	4,56	156	129	< 0,003	15,1	0,616	0,363	< 0,022	0,087	1,49	0,104	0,212	2,71
19_M415_0,40691g	4,59	117	32,5	< 0,003	39,7	0,770	0,411	< 0,022	0,034	0,915	0,430	0,053	4,69
20_M419_0,93324g	4,59	41,4	244	< 0,003	20,8	0,526	0,515	< 0,022	0,150	0,436	0,057	0,403	2,22
21_M411_1,05603g	4,63	79,8	223	< 0,003	21,3	0,693	0,404	< 0,022	0,160	0,519	0,072	0,373	2,25
22_M519_1,05651g	4,65	96,8	64,1	< 0,003	20,3	0,541	0,242	< 0,022	0,060	1,19	0,222	0,099	5,83
23_M369_0,96349g	4,67	133	15,8	< 0,003	28,0	0,356	0,096	< 0,022	< 0,023	1,08	0,141	0,019	1,90
24_M663_0,93530g	4,67	125	58,1	< 0,003	37,5	0,520	0,314	< 0,022	0,051	1,01	0,222	0,084	3,08
25_M362_0,98732g	4,74	66,7	245	< 0,003	45,4	0,589	0,429	< 0,022	0,147	0,807	0,085	0,400	3,01
26_M780_0,99887g	4,75	75,8	141	< 0,003	9,01	0,463	0,247	< 0,022	0,085	1,03	0,076	0,223	2,32
27_M730_1,00129g	4,81	127	159	< 0,003	13,9	0,290	0,115	< 0,022	0,090	0,988	0,059	0,260	2,01
28_M312_1,01866g	4,85	94,6	107	< 0,003	17,5	0,659	0,105	< 0,022	0,058	1,93	0,060	0,176	0,98
29_M363_1,04683	4,86	75,6	51,9	< 0,003	28,8	0,428	0,281	< 0,022	0,038	1,54	0,071	0,080	2,59
30_M318_1,04853g	4,87	47,5	112	< 0,003	19,9	0,573	0,507	< 0,022	0,083	0,451	0,060	0,187	1,78
31_M569_1,00819g	4,88	107	94,8	< 0,003	45,9	0,626	0,451	< 0,022	0,084	1,13	0,176	0,151	3,69
32_M313_0,96283g	?	80,5	55,6	< 0,003	18,0	0,412	0,234	< 0,022	0,043	3,01	0,072	0,096	1,45
33_M361_0,98634g	4,90	159	377	< 0,003	15,2	0,826	0,172	< 0,022	0,227	2,97	0,101	0,643	3,27
34_M466_0,92643g	4,95	133	120	< 0,003	28,9	0,366	0,181	< 0,022	0,115	1,31	0,542	0,200	4,53
35_M513_1,07188g	4,97	91,8	344	< 0,003	9,78	1,051	0,299	< 0,022	0,213	1,17	0,033	0,590	3,25
36_M412_nema	4,98												

Tablica 6. nastavak

pH = 5-6	pH	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
1'_M817_1,06339g	5,01	65,1	0,031	3,11	< 0,008	140	0,027	1,12	0,120	0,077	17,2	51,1	0,046
2'_M724_1,07785g	5,02	51,9	0,079	2,18	< 0,008	328	0,072	0,619	0,076	0,144	17,2	48,5	0,067
3'_M764_0,97793g	5,11	58,3	0,057	2,99	0,017	370	0,046	1,43	0,118	0,108	8,68	67,9	0,088
4'_M469_1,08856g	5,12	56,2	0,004	3,49	< 0,008	642	0,073	0,631	0,082	0,142	7,48	98,9	0,065
5'_M670_0,93305g	5,15	68,9	0,031	7,04	< 0,008	627	0,035	1,19	0,065	0,136	10,6	135	0,065
6'_M835_0,99764g	5,15	42,7	0,031	3,09	0,009	703	0,016	0,632	0,047	0,102	7,99	79,7	0,045
7'_M884_0,98845g	5,17	64,0	0,177	3,46	< 0,008	1188	0,051	1,37	0,130	0,274	17,6	131	0,073
8'_M260_0,95371g	5,17	48,0	0,063	3,10	0,014	894	0,097	1,09	0,099	0,120	9,55	57,1	0,026
9'_M831_0,98749g	5,19	41,5	< 0,013	10,8	< 0,008	391	0,077	0,500	0,063	0,120	5,27	196	0,046
10'_M667_1,06848g	5,22	70,2	0,050	3,50	< 0,008	895	0,019	0,841	0,096	0,110	13,1	56,5	0,053
11'_M778_1,08719g	5,23	37,6	< 0,013	3,60	0,011	277	0,058	1,79	1,041	0,131	6,16	84,2	0,059
12'_M212_nema	5,25												
13'_M665_nema	5,32												
14'_M161_0,99603g	5,32	52,9	0,037	2,71	< 0,008	713	0,026	0,547	0,086	0,087	10,7	57,7	0,038
15'_M987_0,94680g	5,32	47,8	0,069	6,23	0,012	1315	0,073	0,849	0,112	0,137	10,0	93,7	0,070
16'_M3_nema	5,38												
17'_M314_nema	5,47												
18'_M776_0,53834g	5,58	52,7	0,035	9,55	0,032	602	0,073	1,30	0,082	0,315	10,4	171	0,140
19'_M676_nema	5,58												
20'_M1036_nema	5,60												
21'_M668_1,02036g	5,62	34,3	0,055	9,83	0,209	n.d.	0,052	0,264	0,029	0,547	6,69	161	0,048
22'_M215_nema	5,64												
23'_M886_0,95015g	5,71	37,0	0,029	6,23	0,019	1166	0,078	0,779	0,068	0,097	5,24	33,8	0,051
24'_M617_0,94147g	5,74	51,9	0,033	4,88	< 0,008	1466	0,033	0,498	0,046	0,155	8,96	120	0,063
25'_M933_1,00602g	5,75	39,3	0,040	5,31	0,020	735	0,123	0,792	0,055	0,047	3,97	38,5	< 0,031
26'_M728_nema	5,80												
27'_M417(J24)1,0712	5,80	29,7	0,017	17,5	< 0,008	1187	0,027	0,533	0,106	0,091	4,67	107	0,051
28'_M984_nema	?												
29'_M213_0,98242g	5,84	23,8	0,028	4,58	0,009	1198	0,041	0,830	0,038	0,214	5,43	77,8	0,052
30'_M575_0,97405g	5,93	25,0	0,020	2,40	< 0,008	1184	0,033	0,729	0,065	0,220	5,29	167	0,119
31'_M108_1,08066g	5,98	36,0	0,034	4,28	0,034	671	0,068	1,09	0,104	0,105	6,12	71,2	0,018

Tablica 6. nastavak

pH = 5-6	pH	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	Zn
1'_M817_1,06339g	5,01	62,1	188	< 0,003	22,6	0,395	0,435	< 0,022	0,150	0,833	0,111	0,316	1,56
2'_M724_1,07785g	5,02	42,2	274	< 0,003	5,99	0,396	0,330	< 0,022	0,198	0,593	0,072	0,467	3,10
3'_M764_0,97793g	5,11	139	223	< 0,003	25,5	0,717	0,258	< 0,022	0,150	1,29	0,069	0,373	1,78
4'_M469_1,08856g	5,12	121	361	< 0,003	22,4	0,543	0,162	< 0,022	0,239	2,23	0,166	0,598	2,89
5'_M670_0,93305g	5,15	90,9	170	< 0,003	21,8	0,318	0,166	< 0,022	0,118	1,68	0,131	0,287	2,77
6'_M835_0,99764g	5,15	164	117	< 0,003	18,6	0,264	0,126	< 0,022	0,074	1,31	0,109	0,190	1,27
7'_M884_0,98845g	5,17	123	166	< 0,003	45,5	0,513	0,210	< 0,022	0,106	1,79	0,254	0,264	2,64
8'_M260_0,95371g	5,17	351	145	< 0,003	41,8	0,200	0,215	< 0,022	0,099	0,991	0,148	0,237	1,57
9'_M831_0,98749g	5,19	93,6	553	< 0,003	5,95	0,630	0,116	< 0,022	0,350	1,59	0,094	0,927	3,29
10'_M667_1,06848g	5,22	184	127	< 0,003	43,8	0,228	0,088	< 0,022	0,095	2,65	0,209	0,206	1,68
11'_M778_1,08719g	5,23	198	242	< 0,003	8,79	7,881	0,105	< 0,022	0,169	1,34	0,031	0,400	2,18
12'_M212_nema	5,25												
13'_M665_nema	5,32												
14'_M161_0,99603g	5,32	80,3	82,0	< 0,003	21,9	0,265	0,166	< 0,022	0,069	0,989	0,123	0,123	1,05
15'_M987_0,94680g	5,32	185	198	< 0,003	28,5	0,264	0,179	< 0,022	0,128	3,33	0,218	0,314	3,27
16'_M3_nema	5,38												
17'_M314_nema	5,47												
18'_M776_0,53834g	5,58	122	203	< 0,003	20,0	1,404	0,551	< 0,022	0,160	1,66	0,048	0,328	2,18
19'_M676_nema	5,58												
20'_M1036_nema	5,60												
21'_M668_1,02036g	5,62	268	400	< 0,003	12,3	0,117	0,083	< 0,022	0,283	6,43	0,082	0,730	3,41
22'_M215_nema	5,64												
23'_M886_0,95015g	5,71	92,0	320	< 0,003	19,7	0,293	0,173	< 0,022	0,194	1,59	0,162	0,524	1,90
24'_M617_0,94147g	5,74	352	254	< 0,003	36,0	0,197	0,097	< 0,022	0,169	5,89	0,251	0,406	2,48
25'_M933_1,00602g	5,75	78,5	310	< 0,003	13,6	0,379	0,186	< 0,022	0,200	1,15	0,100	0,523	2,31
26'_M728_nema	5,80												
27'_M417(J24)1,0712	5,80	205	116	< 0,003	34,7	0,192	0,082	< 0,022	0,074	4,91	0,215	0,178	1,26
28'_M984_nema	?												
29'_M213_0,98242g	5,84	120	256	< 0,003	22,5	0,531	0,104	< 0,022	0,159	4,68	0,103	0,412	1,40
30'_M575_0,97405g	5,93	234	152	< 0,003	12,5	1,151	0,093	< 0,022	0,095	4,46	0,105	0,247	0,961
31'_M108_1,08066g	5,98	174	180	< 0,003	43,4	0,243	0,157	< 0,022	0,108	1,23	0,108	0,293	0,920

Tablica 6. nastavak

pH > 6	pH	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
1*_M162_nema	6,05												
2*_M214_0,94412g	6,10	24,5	0,032	3,80	< 0,008	1252	0,028	0,471	0,051	0,146	6,11	101	0,021
3*_M160_nema	6,13												
4*_J4/2_0,08473g	6,16	0,609	< 0,013	1,01	< 0,008	< 1,20	< 0,0004	< 0,001	0,043	0,297	1,16	7,14	0,184
5*_M261_nema	6,17												
6*_M1035_0,93090g	6,30	22,0	0,059	5,28	< 0,008	1544	0,079	0,694	0,030	0,158	3,44	152	0,059
7*_J23_0,96676g	6,31	19,6	< 0,013	29,0	< 0,008	1488	0,097	0,173	0,040	0,176	3,53	92,9	0,050
8*_M320_1,08456g	6,43	12,4	0,025	3,42	< 0,008	n.d.	0,030	0,608	0,034	0,144	2,71	32,9	< 0,031
9*_MD3_1,07257g	6,45	16,9	0,174	9,40	< 0,008	n.d.	0,135	0,263	0,038	0,115	3,53	126	0,079
10*_M938_0,93274g	6,47	10,7	0,407	6,28	< 0,008	n.d.	0,110	0,404	0,054	0,297	3,02	93,7	0,060
11*_M210_0,97643g	6,50	8,32	0,017	6,29	< 0,008	n.d.	0,048	0,397	0,051	0,108	2,13	137	< 0,031
12*_M1086_1,04290g	6,53	14,3	< 0,013	9,69	< 0,008	1175	0,070	0,259	0,033	0,130	2,38	41,7	< 0,031
13*_M775_1,08134g	6,57	15,1	0,138	4,02	< 0,008	n.d.	0,061	0,671	0,050	0,108	4,71	197	0,064
14*_M985_nema	6,70												
15*_M109_1,00079g	6,78	17,1	< 0,013	5,83	< 0,008	965	0,045	0,499	0,038	0,087	2,02	122	< 0,031
16*_M514_0,18367g !	6,78	0,03	0,039	0,112	< 0,008	2,61	< 0,0004	< 0,001	0,007	0,185	< 0,049	2,28	0,208
17*_M209_1,07480g	6,84	4,16	0,028	4,29	< 0,008	n.d.	0,085	0,672	0,026	0,086	0,906	108	0,061
18*_M887_0,96059g	6,85	8,73	0,147	6,01	< 0,008	n.d.	0,054	0,336	0,037	0,070	2,19	89,8	0,068
19*_M163_nema	6,86												
20*_M259_0,99317g	7,00	4,63	< 0,013	6,21	< 0,008	n.d.	0,052	0,291	0,025	0,100	1,53	163	0,064
21*_M211_nema	7,04												
22*_M24_0,95620g	7,08	0,01	< 0,013	0,018	< 0,008	< 1,20	< 0,0004	< 0,001	0,001	0,056	< 0,049	0,469	< 0,031
23*_M774_1,08404	7,09	0,72	0,025	4,16	< 0,008	n.d.	0,030	0,105	0,013	0,024	0,492	135	0,057
24*_M1039_1,03276g	7,17	22,7	0,077	3,02	< 0,008	1313	0,027	0,708	0,094	0,129	6,66	37,1	< 0,031
25*_M1038_nema	7,30												
26*_M159_1,04138g	7,35	2,71	< 0,013	5,91	< 0,008	n.d.	0,028	0,221	0,026	0,109	1,34	122	0,044
27*_M110_0,74828g !	7,38	0,01	< 0,013	0,026	< 0,008	1,88	< 0,0004	< 0,001	0,002	0,053	0,096	< 0,966	< 0,031
28*_M58_0,99931g	7,42	5,54	< 0,013	3,04	< 0,008	n.d.	0,023	0,207	0,033	0,090	1,07	40,2	< 0,031
29*_M21_1,04163g	7,50	1,62	< 0,013	4,42	< 0,008	n.d.	0,048	0,234	0,014	0,191	0,597	34,7	0,065
30*_M111_nema	7,54												
31*_M2_1,06956g	7,80	1,38	< 0,013	8,03	< 0,008	n.d.	0,020	0,063	0,023	0,143	0,684	47,4	0,060
32*_M7_1,08322g	7,97	0,46	< 0,013	4,27	< 0,008	n.d.	0,018	0,075	0,017	0,182	0,497	64,5	0,072

Tablica 6. nastavak

pH > 6	pH	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	Zn
1*_M162_nema	6,05												
2*_M214_0,94412g	6,10	154	106	< 0,003	18,3	0,235	0,123	< 0,022	0,073	4,89	0,141	0,179	0,875
3*_M160_nema	6,13												
4*_J4/2_0,08473g	6,16	0,184	< 0,021	0,005	1,94	0,171	< 0,010	< 0,022	0,028	0,016	0,030	< 0,018	0,729
5*_M261_nema	6,17												
6*_M1035_0,93090g	6,30	185	373	< 0,003	38,4	0,474	0,236	< 0,022	0,215	16,9	0,150	0,631	4,42
7*_J23_0,96676g	6,31	284	604	< 0,003	17,8	0,456	0,073	< 0,022	0,365	7,28	0,139	0,998	2,85
8*_M320_1,08456g	6,43	201	159	< 0,003	20,7	0,093	0,119	< 0,022	0,086	1,84	0,161	0,269	1,02
9*_MD3_1,07257g	6,45	220	638	< 0,003	29,1	0,507	0,123	< 0,022	0,378	4,16	0,201	1,039	2,29
10*_M938_0,93274g	6,47	179	184	< 0,003	50,3	0,580	0,048	< 0,022	0,095	4,16	0,189	0,297	1,70
11*_M210_0,97643g	6,50	1103	236	< 0,003	24,6	0,119	0,089	< 0,022	0,139	2,14	0,198	0,379	1,05
12*_M1086_1,04290g	6,53	117	282	< 0,003	15,0	0,278	0,067	< 0,022	0,176	1,98	0,118	0,478	1,94
13*_M775_1,08134g	6,57	126	158	< 0,003	11,9	0,802	0,113	< 0,022	0,096	17,3	0,171	0,254	1,40
14*_M985_nema	6,70												
15*_M109_1,00079g	6,78	163	336	< 0,003	15,8	0,550	0,101	< 0,022	0,216	2,64	0,082	0,565	1,14
16*_M514_0,18367g §	6,78	0,730	0,383	0,009	0,97	< 0,003	< 0,010	0,034	< 0,023	< 0,006	0,021	< 0,018	< 0,062
17*_M209_1,07480g	6,84	912	199	< 0,003	14,4	0,260	0,079	< 0,022	0,096	2,32	0,172	0,323	0,565
18*_M887_0,96059g	6,85	195	241	< 0,003	39,1	0,258	0,091	< 0,022	0,126	3,13	0,179	0,396	2,14
19*_M163_nema	6,86												
20*_M259_0,99317g	7,00	1210	229,7	< 0,003	28,1	0,108	0,114	-0,130	0,120	3,01	0,184	0,364	0,689
21*_M211_nema	7,04												
22*_M24_0,95620g	7,08	< 0,032	0,044	< 0,003	0,30	< 0,003	< 0,010	< 0,022	< 0,023	< 0,006	< 0,032	< 0,018	< 0,062
23*_M774_1,08404	7,09	211	116	< 0,003	10,8	0,039	0,032	< 0,022	0,042	24,1	0,202	0,185	0,267
24*_M1039_1,03276g	7,17	68,1	90,1	< 0,003	18,5	0,431	0,080	< 0,022	0,044	4,39	0,123	0,156	0,392
25*_M1038_nema	7,30												
26*_M159_1,04138g	7,35	1182	166,8	< 0,003	15,6	0,083	0,043	< 0,022	0,084	3,29	0,228	0,257	0,409
27*_M110_0,74828g §	7,38	0,391	0,036	< 0,003	0,52	< 0,003	< 0,010	< 0,022	< 0,023	< 0,006	< 0,032	< 0,018	< 0,062
28*_M58_0,99931g	7,42	860	35,9	< 0,003	4,92	0,087	0,032	< 0,022	< 0,023	1,82	0,141	0,056	0,455
29*_M21_1,04163g	7,50	1139	112	< 0,003	17,3	0,212	0,240	< 0,022	0,054	8,62	0,217	0,189	0,436
30*_M111_nema	7,54												
31*_M2_1,06956g	7,80	751	56,8	< 0,003	21,9	0,064	< 0,010	< 0,022	< 0,023	15,1	0,221	0,100	0,181
32*_M7_1,08322g	7,97	732	53,2	< 0,003	23,8	0,110	< 0,010	< 0,022	< 0,023	15,4	0,243	0,085	0,226

Tablica 7. Rezultati (mg/kg) analize metala i metaloida u pojedinačnim uzorcima tla s Medvednice, nakon ekstrakcije klorovodičnom kiselinom

		Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
pH < 5	pH													
1_J16_0,94424g	3,82	153	0,469	0,249	17,0	< 0,02	338	0,157	0,346	0,771	2,64	1227	441	0,173
2_J1_0,95034g	3,92	152	0,215	0,522	21,7	< 0,02	417	0,093	1,38	1,03	5,95	1443	248	0,295
3_M731_0,94494g	4,11	157	0,144	0,245	16,4	< 0,02	397	0,036	1,91	0,763	4,22	771	250	0,296
4_M614_1,07330g	4,12	138	0,202	0,162	14,2	< 0,02	75,2	0,084	1,31	0,899	2,19	893	155	0,382
5_M716_1,01988g	4,12	142	0,293	0,817	29,9	< 0,02	285	0,198	1,22	1,01	1,85	1220	248	0,314
6_M783_0,96925g	4,36	153	0,259	0,389	18,2	< 0,02	125	0,104	0,403	0,929	2,10	1592	461	0,260
7_M625_nema	4,38													
8_M936_1,02434g	4,40	138	0,213	0,291	31,7	< 0,02	1138	0,252	1,42	1,02	1,65	830	138	0,567
9_M413_0,95839g	4,41	155	0,209	0,401	20,8	< 0,02	213	0,123	1,02	0,695	1,61	770	189	0,366
10_M416_1,04171g	4,42	140	0,194	0,387	6,28	< 0,02	63,3	0,239	0,641	1,66	3,51	1350	289	0,629
11_M832_nema	4,42													
12_M364_0,95364g	4,44	154	0,257	0,232	21,9	< 0,02	314	0,140	1,55	1,11	2,48	1336	293	0,474
13_M782_0,96240g	4,45	156	0,122	0,209	16,7	< 0,02	445	0,046	0,611	0,503	1,52	634	263	0,297
14_M518_1,05299g	4,48	138	0,193	0,642	143	< 0,02	571	0,119	2,01	1,58	3,58	857	270	0,389
15_M717_0,97127g	4,52	158	0,165	0,258	9,85	< 0,02	194	0,072	0,337	0,550	1,32	456	134	0,164
16_M267_1,11686g	4,56	132	0,149	0,206	19,6	< 0,02	295	0,107	3,75	0,707	2,39	619	289	0,321
17_M833_0,42207g	4,56	370	0,399	0,500	7,53	< 0,02	178	0,230	0,655	0,885	2,66	1687	311	0,376
18_J17_0,96457g	4,56	150	0,130	0,159	11,8	< 0,02	388	0,132	3,54	1,72	2,77	1579	372	1,381
19_M415_1,04050g	4,59	141	0,131	0,463	3,15	< 0,02	441	0,171	1,31	1,57	4,92	967	202	0,428
20_M419_0,98135g	4,59	152	0,097	0,152	26,6	< 0,02	135	0,083	2,93	1,11	2,54	925	225	0,369
21_M411_1,07860g	4,63	140	0,271	0,863	16,7	< 0,02	139	0,113	4,03	0,829	3,10	902	210	0,278
22_M519_1,09175g	4,65	133	0,090	0,505	12,9	< 0,02	837	0,383	1,24	1,10	1,59	772	248	0,268
23_M369_0,97047g	4,67	153	0,079	0,153	6,15	< 0,02	543	0,078	0,769	1,37	1,97	1006	215	0,431
24_M663_1,03795g	4,67	150	0,254	0,628	15,2	< 0,02	478	0,121	1,01	1,02	2,06	999	228	0,426
25_M362_1,06218g	4,74	149	0,128	0,462	16,6	< 0,02	370	0,115	3,75	0,739	1,58	668	168	0,322
26_M780_0,95200g	4,75	165	0,163	0,171	12,7	< 0,02	352	0,086	2,62	0,601	0,97	747	314	0,384
27_M730_0,96343g	4,81	162	0,148	0,206	20,9	< 0,02	861	0,092	2,25	0,357	0,68	649	187	0,460
28_M312_1,02185g	4,85	153	0,070	0,474	31,7	< 0,02	1048	0,126	4,53	1,05	2,16	394	175	0,519
29_M363_0,98743g	4,86	161	0,095	0,338	15,3	< 0,02	683	0,151	0,814	0,546	0,964	708	169	0,344
30_M318_1,02606g	4,87	157	0,140	0,140	9,87	< 0,02	170	0,102	1,52	0,876	1,44	856	222	0,309
31_M569_1,02275g	4,88	151	0,211	0,703	15,8	< 0,02	735	0,282	3,21	0,915	6,31	903	290	0,372
32_M313_1,05681g	4,9	149	0,149	0,256	16,9	< 0,02	1035	0,078	1,43	0,465	0,961	494	198	0,348
33_M361_1,00945g	4,90	152	0,154	0,956	37,3	< 0,02	1186	0,249	7,87	0,481	2,43	374	491	0,400
34_M466_0,97914g	4,95	156	0,073	0,583	10,5	< 0,02	1053	0,328	3,07	1,22	3,20	716	245	0,502
35_M513_1,02131g	4,97	153	0,016	0,416	50,1	< 0,02	469	0,182	9,12	0,756	3,79	627	209	0,651
36_M412_nema	4,98													

Tablica 7. nastavak

		Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	Zn
pH < 5	pH												
1_J16_0,94424g	3,82	134	26,7	< 0,001	29,2	1,95	25,1	< 0,022	< 0,003	2,79	0,213	< 0,024	15,5
2_J1_0,95034g	3,92	139	89,4	< 0,001	23,3	1,41	27,7	< 0,022	< 0,003	1,61	0,201	0,059	10,4
3_M731_0,94494g	4,11	107	276	< 0,001	11,0	2,61	23,0	< 0,022	0,109	1,49	0,271	0,421	4,70
4_M614_1,07330g	4,12	145	61,6	< 0,001	27,7	1,28	18,1	< 0,022	< 0,003	0,955	0,293	0,049	6,94
5_M716_1,01988g	4,12	218	74,7	< 0,001	68,0	2,58	22,0	< 0,022	< 0,003	3,13	0,410	0,054	13,4
6_M783_0,96925g	4,36	145	4,97	< 0,001	48,6	2,16	16,6	< 0,022	< 0,003	1,12	0,305	< 0,024	6,51
7_M625_nema	4,38												
8_M936_1,02434g	4,40	276	267	< 0,001	33,4	2,00	18,9	< 0,022	0,091	4,45	0,472	0,362	10,7
9_M413_0,95839g	4,41	114	74,9	< 0,001	20,1	1,52	16,3	< 0,022	< 0,003	1,36	0,087	0,091	7,09
10_M416_1,04171g	4,42	283	9,71	< 0,001	34,6	1,28	13,8	< 0,022	< 0,003	0,302	1,245	< 0,024	9,45
11_M832_nema	4,42												
12_M364_0,95364g	4,44	162	90,3	< 0,001	39,7	2,14	20,5	< 0,022	< 0,003	2,08	0,222	0,086	9,83
13_M782_0,96240g	4,45	142	73,9	< 0,001	15,6	1,46	9,74	< 0,022	< 0,003	2,19	0,252	0,097	4,11
14_M518_1,05299g	4,48	194	209	< 0,001	37,7	2,53	21,1	< 0,022	0,071	1,96	3,679	0,258	14,0
15_M717_0,97127g	4,52	72,0	15,0	< 0,001	18,9	1,03	12,8	< 0,022	< 0,003	1,05	0,106	< 0,024	5,33
16_M267_1,11686g	4,56	107	1068	< 0,001	21,8	2,10	22,5	< 0,022	0,686	1,06	0,265	1,763	5,93
17_M833_0,42207g	4,56	193	16,0	< 0,001	88,8	3,25	27,0	< 0,022	< 0,003	2,06	0,675	< 0,024	12,1
18_J17_0,96457g	4,56	686	227	< 0,001	23,6	2,83	15,2	< 0,022	< 0,003	2,78	0,487	0,291	10,3
19_M415_1,04050g	4,59	247	46,2	< 0,001	46,5	1,64	10,8	< 0,022	< 0,003	1,16	2,631	< 0,024	9,39
20_M419_0,98135g	4,59	100	562	< 0,001	23,8	1,18	22,5	< 0,022	0,292	0,613	0,410	0,871	5,46
21_M411_1,07860g	4,63	137	456	< 0,001	24,9	2,02	22,5	< 0,022	0,211	0,972	0,257	0,711	6,25
22_M519_1,09175g	4,65	172	106	< 0,001	25,9	2,36	13,0	< 0,022	0,006	2,37	0,989	0,120	18,3
23_M369_0,97047g	4,67	307	26,0	< 0,001	35,1	1,44	7,51	< 0,022	< 0,003	1,98	0,576	< 0,024	6,31
24_M663_1,03795g	4,67	216	90,3	< 0,001	44,0	1,50	15,7	< 0,022	< 0,003	2,11	0,479	0,099	7,93
25_M362_1,06218g	4,74	120	381	< 0,001	50,5	1,70	19,9	< 0,022	0,222	1,39	0,075	0,641	7,47
26_M780_0,95200g	4,75	279	231	< 0,001	11,5	1,36	14,3	< 0,022	0,087	1,77	0,402	0,344	6,72
27_M730_0,96343g	4,81	248	334	< 0,001	18,2	1,03	7,83	< 0,022	0,164	3,00	0,267	0,539	6,84
28_M312_1,02185g	4,85	234	252	< 0,001	21,1	3,72	8,63	< 0,022	0,124	3,78	0,174	0,425	5,45
29_M363_0,98743g	4,86	130	75,4	< 0,001	32,4	1,53	15,0	< 0,022	< 0,003	2,77	0,099	0,102	7,65
30_M318_1,02606g	4,87	98,3	167	< 0,001	21,0	1,31	20,8	< 0,022	0,029	0,65	0,309	0,254	4,74
31_M569_1,02275g	4,88	182	200	< 0,001	50,6	2,62	25,9	< 0,022	0,066	2,54	0,541	0,297	12,0
32_M313_1,05681g	4,9	152	89,0	< 0,001	19,9	1,66	10,9	< 0,022	0,005	6,00	0,105	0,126	5,52
33_M361_1,00945g	4,90	270	860	< 0,001	18,0	4,36	14,2	< 0,022	0,604	6,73	0,208	1,47	12,9
34_M466_0,97914g	4,95	275	237	< 0,001	33,4	1,96	15,7	< 0,022	0,112	2,73	6,970	0,309	16,8
35_M513_1,02131g	4,97	189	814	< 0,001	12,2	3,59	21,9	< 0,022	0,531	2,33	0,094	1,43	10,0
36_M412_nema	4,98												

Tablica 7. nastavak

pH=5-6	pH	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
1'_M817_1,06685g	5,01	199	0,169	0,212	15,7	< 0,02	216	0,067	2,35	0,773	1,11	642	104	0,410
2'_M724_0,98219g	5,02	208	0,120	0,443	46,8	< 0,02	244	0,067	0,736	0,127	0,582	204	41,7	< 0,05
4'_M469_0,99060g	5,12	199	0,137	0,506	45,5	< 0,02	1196	0,299	4,90	0,915	2,71	445	248	0,832
5'_M670_1,03443g	5,15	193	0,130	0,336	54,1	< 0,02	1027	0,148	5,01	0,583	1,54	604	293	0,612
6'_M835_1,00065g	5,15	205	0,141	0,638	27,3	< 0,02	1302	0,090	2,53	0,386	0,986	371	211	0,266
7'_M884_0,944872g	5,17	207	0,487	1,283	34,7	< 0,02	n.d.	0,269	5,48	0,756	2,97	718	330	0,470
8'_M260_0,94226g	5,17	215	0,297	0,849	24,3	< 0,02	1464	0,378	4,79	0,622	1,40	544	129	0,190
9'_M831_1,07435g	5,19	192	0,181	0,373	71,1	< 0,02	594	0,230	4,39	0,402	1,74	444	362	0,119
10'_M667_0,97016g	5,22	198	0,135	0,532	32,0	< 0,02	n.d.	0,136	4,15	0,747	1,71	1021	148	1,596
11'_M778_1,06366g	5,23	192	-0,014	0,226	21,2	< 0,02	527	0,157	8,52	10,1	1,87	1077	180	0,453
12'_M212_nema	5,25													
13'_M665_nema	5,32													
14'_M161_0,99215g	5,32	208	0,191	0,576	63,0	< 0,02	1240	0,113	2,06	0,660	1,24	412	129	0,221
15'_M987_1,02398g	5,32	187	0,229	0,971	58,7	< 0,02	n.d.	0,479	4,78	0,794	1,47	629	230	0,389
16'_M3_nema	5,38													
17'_M314_0,56371g	5,47	373	0,281	0,928	46,4	< 0,02	1771	0,242	6,06	0,710	2,87	773	271	0,315
18'_M776_0,95787g	5,58	220	0,176	0,554	33,7	< 0,02	872	0,162	3,92	0,527	2,07	540	311	0,613
19'_M676_0,04206g	5,58	2998	3,469	6,400	-11,5	< 0,02	10628	0,741	4,95	1,51	4,70	1567	321	0,638
20'_M1036_0,88740g	5,60	233	0,136	0,450	68,2	< 0,02	857	0,238	4,57	0,633	1,43	808	180	0,511
21'_M668_0,96385g	5,62	189	0,112	2,269	102	< 0,02	n.d.	0,452	5,63	0,185	1,20	131	354	0,848
22'_M215_0,05901g	5,64	2422	1,202	5,523	-26,7	< 0,02	5147	0,266	9,82	3,53	9,82	2376	312	1,570
23'_M886_1,08418g	5,71	179	0,218	0,420	61,6	< 0,02	n.d.	0,343	5,71	0,771	1,78	404	101	0,466
24'_M617_0,94254g	5,74	196	0,043	1,317	49,9	< 0,02	n.d.	0,277	4,76	0,399	1,23	868	293	1,355
25'_M933_1,05747g	5,75	192	0,215	0,307	37,6	< 0,02	1178	0,408	7,07	0,580	1,04	449	100	0,314
26'_M728_nema	5,80													
27'_M417(J24)0,9275	5,80	207	0,100	2,601	162	< 0,02	n.d.	0,232	7,36	1,97	3,01	515	251	0,941
28'_M984_nema	?													
29'_M213_0,93703g	5,84	214	0,206	2,335	43,8	< 0,02	n.d.	0,219	6,58	0,543	4,34	599	182	0,633
30'_M575_1,01323g	5,93	189	0,151	1,348	33,8	< 0,02	n.d.	0,197	6,58	1,00	3,29	800	432	1,554
31'_M108_1,03921g	5,98	197	0,225	0,908	37,3	< 0,02	1150	0,232	4,70	0,910	1,60	573	170	0,238

Tablica 7. nastavak

pH = 5-6	pH	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	Zn
1'_M817_1,06685g	5,01	174	319	< 0,001	24,4	1,22	15,1	< 0,022	0,185	1,49	0,462	0,473	5,03
2'_M724_0,98219g	5,02	24,5	233	< 0,001	3,7	0,582	6,41	< 0,022	0,186	0,495	0,029	0,385	3,25
4'_M469_0,99060g	5,12	392	1321	< 0,001	27,6	3,09	20,1	< 0,022	0,847	5,44	0,504	1,98	15,6
5'_M670_1,03443g	5,15	362	480	< 0,001	25,5	1,60	9,65	< 0,022	0,302	3,48	0,755	0,709	12,1
6'_M835_1,00065g	5,15	292	264	< 0,001	21,3	2,05	8,11	< 0,022	0,182	3,36	0,390	0,399	6,28
7'_M884_0,944872g	5,17	244	412	< 0,001	47,3	3,42	11,8	< 0,022	0,223	4,92	0,425	0,578	12,7
8'_M260_0,94226g	5,17	494	335	< 0,001	43,4	1,25	15,0	< 0,022	0,206	2,14	0,452	0,492	8,30
9'_M831_1,07435g	5,19	143	1681	< 0,001	7,9	2,28	16,3	< 0,022	1,14	2,93	0,847	2,73	8,76
10'_M667_0,97016g	5,22	747	375	< 0,001	54,2	1,97	4,81	< 0,022	0,180	8,10	0,584	0,484	13,0
11'_M778_1,06366g	5,23	614	725	< 0,001	10,8	32,8	9,88	< 0,022	0,384	3,04	0,214	1,12	8,66
12'_M212_nema	5,25												
13'_M665_nema	5,32												
14'_M161_0,99215g	5,32	166	195	< 0,001	23,9	1,74	9,19	< 0,022	0,140	2,28	0,348	0,284	5,19
15'_M987_1,02398g	5,32	374	548	< 0,001	33,3	2,59	8,30	< 0,022	0,311	10,2	0,415	0,784	19,5
16'_M3_nema	5,38												
17'_M314_0,56371g	5,47	238	931	< 0,001	29,0	3,40	17,7	< 0,022	0,589	7,15	0,261	1,46	7,09
18'_M776_0,95787g	5,58	228	435	< 0,001	22,2	3,98	19,1	< 0,022	0,275	2,97	0,146	0,683	8,60
19'_M676_0,04206g	5,58	599	977	< 0,001	61,3	4,30	50,6	< 0,022	1,71	11,4	2,379	1,63	32,3
20'_M1036_0,88740g	5,60	197	1335	< 0,001	37,2	2,52	22,3	< 0,022	0,850	2,92	0,440	2,10	10,5
21'_M668_0,96385g	5,62	666	2286	< 0,001	17,6	1,59	3,86	< 0,022	1,49	20,4	0,564	3,48	31,2
22'_M215_0,05901g	5,64	1620	862	< 0,001	57,2	8,54	12,7	< 0,022	1,07	11,0	7,156	1,65	24,0
23'_M886_1,08418g	5,71	274	943	< 0,001	24,3	2,35	13,3	< 0,022	0,586	3,78	0,374	1,43	12,1
24'_M617_0,94254g	5,74	1016	890	< 0,001	41,1	2,34	2,98	< 0,022	0,505	19,8	0,345	1,23	20,6
25'_M933_1,05747g	5,75	187	1080	< 0,001	17,7	1,97	22,3	< 0,022	0,684	2,36	0,335	1,70	9,61
26'_M728_nema	5,80												
27'_M417(J24)0,927g	5,80	606	785	< 0,001	58,5	2,74	8,6	< 0,022	0,501	14,7	1,376	1,12	14,1
28'_M984_nema	?												
29'_M213_0,93703g	5,84	244	857	< 0,001	27,1	4,75	12,6	< 0,022	0,520	11,2	0,268	1,30	10,1
30'_M575_1,01323g	5,93	682	697	< 0,001	18,5	10,3	7,8	< 0,022	0,388	15,6	0,252	1,03	11,9
31'_M108_1,03921g	5,98	317	444	< 0,001	50,6	1,74	11,6	< 0,022	0,271	2,75	0,439	0,669	5,93

Tablica 7. nastavak

pH > 6	pH	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
1*_M162_nema	6,05													
2*_M214_0,94412g	6,10	185	0,184	1,56	32,6	< 0,02	n.d.	0,148	2,26	0,423	1,44	442	297	0,247
4*_J4/2_0,08473g	6,16	1544	1,477	2,85	141,9	< 0,02	5637	0,431	5,27	1,31	81,0	1661	181	0,361
5*_M261_nema	6,17													
6*_M1035_0,93090g	6,30	183	0,446	1,61	47,4	< 0,02	n.d.	0,463	6,48	0,395	3,12	487	380	0,623
7*_J23_0,96676g	6,31	169	0,175	1,56	337,1	< 0,02	n.d.	0,616	4,39	0,600	5,13	198	247	0,265
8*_M320_1,08456g	6,43	154	0,158	0,562	35,9	< 0,02	n.d.	0,149	4,08	0,764	1,31	570	115	0,415
9*_MD3_1,07257g	6,45	149	0,428	1,80	123,3	0,485	n.d.	0,979	3,99	0,230	1,09	58	340	0,288
10*_M938_0,93274g	6,47	176	0,939	2,73	58,7	< 0,02	n.d.	1,095	6,05	0,696	3,50	680	273	0,355
11*_M210_0,97643g	6,50	163	0,113	2,10	49,3	0,274	n.d.	0,424	3,82	0,372	0,50	253	330	0,148
12*_M1086_1,04290g	6,53	164	0,263	0,687	87,8	< 0,02	n.d.	0,368	5,05	0,545	2,78	447	126	0,260
13*_M775_1,08134g	6,57	153	0,390	0,968	27,6	< 0,02	n.d.	0,253	4,68	0,625	2,21	738	529	0,921
14*_M985_nema	6,70													
15*_M109_1,00079g	6,78	173	0,196	1,86	59,9	< 0,02	n.d.	0,240	8,35	0,541	2,02	258	403	0,181
16*_M514_0,18367g	6,78	960	0,649	6,52	113,3	< 0,02	5818	0,488	9,73	4,626	15,1	2148	666	2,015
17*_M209_1,07480g	6,84	148	0,140	1,04	39,3	0,254	n.d.	0,473	8,47	0,258	0,58	90,1	308	0,240
18*_M887_0,96059g	6,85	174	0,410	2,83	56,4	< 0,02	n.d.	0,473	5,59	0,506	2,85	556	249	0,321
19*_M163_nema	6,86													
20*_M259_0,99317g	7,00	151	0,083	3,85	42,6	0,116	n.d.	0,454	2,96	0,188	0,278	128	414	0,240
21*_M211_nema	7,04													
22*_M24_0,95620g	7,08	6,48	0,072	2,69	8,9	< 0,02	n.d.	6,337	0,911	0,018	0,192	2,9	188	0,318
23*_M774_1,08404	7,09	16,0	0,095	2,00	6,3	< 0,02	n.d.	0,146	0,53	0,046	0,119	4,7	223	0,085
24*_M1039_1,03276g	7,17	170	0,239	0,607	21,8	< 0,02	n.d.	0,155	3,54	1,36	1,45	739	111	0,364
25*_M1038_nema	7,30													
26*_M159_1,04138g	7,35	103	0,066	2,87	26,0	0,086	n.d.	0,231	2,55	0,139	0,166	58,4	261	0,105
27*_M110_0,74828g	7,38	113	0,096	2,33	24,6	0,174	n.d.	0,258	5,45	0,110	0,227	31,8	222	0,181
28*_M58_0,99931g	7,42	66,7	0,082	2,00	13,4	0,031	n.d.	0,166	1,17	0,115	0,127	36,0	200	0,099
29*_M21_1,04163g	7,50	6,49	0,081	0,645	2,7	< 0,02	n.d.	0,091	0,806	0,017	0,223	1,17	54,7	0,039
30*_M111_nema	7,54													
31*_M2_1,06956g	7,80	2,99	0,062	0,514	6,8	< 0,02	n.d.	0,039	0,143	0,020	0,142	1,84	76,5	0,056
32*_M7_1,08322g	7,97	0,500	0,064	0,565	1,8	< 0,02	n.d.	0,031	0,143	0,015	0,148	0,26	103	0,033

Tablica 7. nastavak

pH > 6	pH	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	Zn
1*_M162_nema	6,05												
2*_M214_0,94412g	6,10	274	250	< 0,001	32,6	2,10	8,18	< 0,022	0,163	11,21	0,214	0,365	5,91
4*_J4/2_0,08473g	6,16	2288	1139	< 0,001	50,1	9,97	44,2	< 0,022	1,26	4,27	1,288	1,71	26,3
5*_M261_nema	6,17												
6*_M1035_0,93090g	6,30	312	1167	< 0,001	40,6	4,61	24,4	< 0,022	0,703	36,8	0,402	1,78	27,2
7*_J23_0,96676g	6,31	435	3276	< 0,001	22,4	5,42	7,49	< 0,022	2,19	17,0	0,298	5,43	23,7
8*_M320_1,08456g	6,43	407	424	< 0,001	27,2	1,33	10,0	< 0,022	0,247	3,70	0,347	0,612	5,95
9*_MD3_1,07257g	6,45	333	2860	< 0,001	31,0	5,89	5,64	< 0,022	1,88	9,94	0,241	4,64	19,9
10*_M938_0,93274g	6,47	374	781	< 0,001	60,1	8,74	3,51	< 0,022	0,455	12,3	0,297	1,11	16,6
11*_M210_0,97643g	6,50	1441	702	< 0,001	25,9	1,69	1,99	< 0,022	0,439	4,99	0,253	1,01	10,9
12*_M1086_1,04290g	6,53	243	1381	< 0,001	19,7	2,71	12,5	< 0,022	0,850	4,48	0,405	2,16	13,4
13*_M775_1,08134g	6,57	341	447	< 0,001	16,9	6,30	5,78	< 0,022	0,240	42,9	0,256	0,638	10,5
14*_M985_nema	6,70												
15*_M109_1,00079g	6,78	320	1761	< 0,001	27,6	5,50	15,6	< 0,022	1,13	7,06	0,325	2,83	8,11
16*_M514_0,18367g	6,78	1360	2220	< 0,001	48,0	14,7	24,0	< 0,022	1,48	21,6	1,275	3,52	24,9
17*_M209_1,07480g	6,84	1282	702	< 0,001	19,8	3,10	2,87	< 0,022	0,450	4,42	0,222	1,05	5,67
18*_M887_0,96059g	6,85	321	958	< 0,001	44,2	4,51	9,38	< 0,022	0,563	7,98	0,296	1,44	21,1
19*_M163_nema	6,86												
20*_M259_0,99317g	7,00	1513	686	< 0,001	34,9	1,59	1,59	< 0,022	0,453	6,23	0,265	1,02	9,48
21*_M211_nema	7,04												
22*_M24_0,95620g	7,08	1664	1192	< 0,001	27,7	0,576	144,5	< 0,022	0,743	7,93	0,223	1,77	159
23*_M774_1,08404	7,09	245	280	< 0,001	14,8	0,156	0,432	< 0,022	0,232	31,2	0,224	0,414	1,06
24*_M1039_1,03276g	7,17	226	218	< 0,001	23,8	4,29	7,79	< 0,022	0,123	9,64	0,634	0,316	4,80
25*_M1038_nema	7,30												
26*_M159_1,04138g	7,35	1436	540	< 0,001	21,0	0,951	0,406	< 0,022	0,348	5,95	0,224	0,808	4,68
27*_M110_0,74828g	7,38	2186	536	< 0,001	22,9	1,57	0,605	< 0,022	0,387	5,56	0,290	0,808	5,07
28*_M58_0,99931g	7,42	1605	150	< 0,001	19,8	0,531	0,221	< 0,022	0,140	6,82	0,234	0,220	2,72
29*_M21_1,04163g	7,50	1408	214	< 0,001	22,8	0,393	0,138	< 0,022	0,175	9,04	0,225	0,324	0,81
30*_M111_nema	7,54												
31*_M2_1,06956g	7,80	1157	91,8	< 0,001	27,3	0,089	0,048	< 0,022	0,110	14,3	0,229	0,139	0,25
32*_M7_1,08322g	7,97	1159	76,7	< 0,001	27,8	0,143	0,047	< 0,022	0,093	13,8	0,196	0,110	0,23