

Određivanje teških metala u poriluku (*Allium porrum* L.)

Gostović, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:505516>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U PORILUKU (*Allium porrum* L.)

ZAVRŠNI RAD

IVANA GOSTOVIĆ

Matični broj: 791

Split, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U PORILUKU (*Allium porrum* L.)

ZAVRŠNI RAD

IVANA GOSTOVIĆ

Matični broj: 791

Split, srpanj 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN LEEK (*Allium porrum* L.)

BACHELOR THESIS

IVANA GOSTOVIĆ

Parent number: 791

Split, July 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik

Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U PORILUKU (*Allium porrum* L.)

Ivana Gostović, 791

Sažetak: U ovom završnom radu su određene koncentracije odabranih teških metala u poriluku (*Allium porrum* L.) koji je sabran u travnju 2017. godine. Poriluk je podijeljen na dvije frakcije: nadzemni dio i podzemni dio. Koncentracije odabranih teških metala su određene elektroanalitičkim metodama. Uočava se kako se veći dio teških metala, cinka, kadmija, olova i bakra, akumulirao u korijenu biljke ($\text{Zn} = 34,829 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0,135 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0,947 \mu\text{g g}^{-1}$ te $\text{Cu} = 7,965 \mu\text{g g}^{-1}$), dok je manja koncentracija teških metala translocirana u nadzemni dio ($\text{Zn} = 19,912 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0,124 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0,369 \mu\text{g g}^{-1}$ te $\text{Cu} = 5,497 \mu\text{g g}^{-1}$). Najniže koncentracije teških metala su detektirane za kadmij te iznose $0,124 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu te $0,135 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu, dok su najviše koncentracije detektirane za cink, $19,912 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu te $34,829 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu.

Ključne riječi: *Allium porrum* L., poriluk, cink, kadmij, olovo, bakar.

Rad sadrži: 26 stranica, 7 slika, 3 tablice, 0 priloga, 15 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivica Blažević - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul - član
3. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur. - član-mentor

Datum obrane: 3. srpnja 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

Mentor: dr. sc. Mario Nikola Mužek, research associate

Technical assistance:

DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN LEEK (*Allium porrum* L.)

Ivana Gostović, 791

Abstract: In this bachelor thesis, concentrations of selected heavy metals in leek (*Allium porrum* L.) were determined. The leek was collected in April 2017. It was divided into two fractions: the aerial part and the underground part. The concentrations of selected heavy metals were determined by electroanalytical methods. It is noted that most of the heavy metals, zinc, cadmium, lead and copper accumulated in the root of the plant ($\text{Zn} = 34.829 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0.135 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0.947 \mu\text{g g}^{-1}$, and $\text{Cu} = 7.965 \mu\text{g g}^{-1}$), while a lower concentration of heavy metals was translocated to the upper parts ($\text{Zn} = 19.912 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0.124 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0.369 \mu\text{g g}^{-1}$, and $\text{Cu} = 5.497 \mu\text{g g}^{-1}$). The lowest concentrations of heavy metals were detected for cadmium, and they amounted to $0.124 \mu\text{g g}^{-1}$ in the upper part and $0.135 \mu\text{g g}^{-1}$ in the underground fraction, while the highest concentrations were detected for zinc, $19.912 \mu\text{g g}^{-1}$ in the upper part and $34.829 \mu\text{g g}^{-1}$ in the underground fraction.

Keywords: *Allium porrum* L., leek, zinc, cadmium, lead, copper.

Thesis contains: 26 pages, 7 pictures, 3 tables, 0 contributions, 15 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Ivica Blažević, PhD, assistant prof.	chair person
2. Franko Burčul, PhD, assistant prof.	member
3. Mario Nikola Mužek, PhD	supervisor

Defence date: July 3rd, 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Maria Nikole Mužeka,
znan. sur. u razdoblju od ožujka do lipnja 2017. godine.*

**Rad je financiran od Hrvatske zaklade za znanost projektom BioSMe
(IP-2016-06-1316).**

Zahvala

Zahvaljujem se dr. sc. Dariu Omanoviću, znanstvenom savjetniku, na stručnoj pomoći i savjetima.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Sabrati poriluk (*Allium porrum* L.).
- Podijeliti poriluk na dvije frakcije: nadzemni dio i podzemni dio.
- Pripremiti otopine poriluka za određivanje koncentracije odabranih teških metala.
- Usporediti sadržaj teških metala u nadzemnom i podzemnom dijelu.

SAŽETAK

U ovom završnom radu su određene koncentracije odabranih teških metala u poriluku (*Allium porrum* L.) koji je sabran u travnju 2017. godine. Poriluk je podijeljen na dvije frakcije: nadzemni dio i podzemni dio. Koncentracije odabranih teških metala su određene elektroanalitičkim metodama. Uočava se kako se veći dio teških metala, cinka, kadmija, olova i bakra, akumulirao u korijenu biljke ($\text{Zn} = 34,829 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0,135 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0,947 \mu\text{g g}^{-1}$ te $\text{Cu} = 7,965 \mu\text{g g}^{-1}$), dok je manja koncentracija teških metala translocirana u nadzemni dio ($\text{Zn} = 19,912 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0,124 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0,369 \mu\text{g g}^{-1}$ te $\text{Cu} = 5,497 \mu\text{g g}^{-1}$). Najniže koncentracije teških metala su detektirane za kadmij te iznose $0,124 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu te $0,135 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu, dok su najviše koncentracije detektirane za cink, $19,912 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu te $34,829 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu.

Ključne riječi: *Allium porrum* L., poriluk, cink, kadmij, olovo, bakar.

SUMMARY

In this bachelor thesis, concentrations of selected heavy metals in leek (*Allium porrum* L.) were determined. The leek was collected in April 2017. It was divided into two fractions: the aerial part and the underground part. The concentrations of selected heavy metals were determined by electroanalytical methods. It is noted that most of the heavy metals, zinc, cadmium, lead and copper accumulated in the root of the plant ($\text{Zn} = 34.829 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0.135 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0.947 \mu\text{g g}^{-1}$, and $\text{Cu} = 7.965 \mu\text{g g}^{-1}$), while a lower concentration of heavy metals was translocated to the upper parts ($\text{Zn} = 19.912 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Cd} = 0.124 \mu\text{g g}^{-1}$, $\text{Pb} = 0.369 \mu\text{g g}^{-1}$, and $\text{Cu} = 5.497 \mu\text{g g}^{-1}$). The lowest concentrations of heavy metals were detected for cadmium, and they amounted to $0.124 \mu\text{g g}^{-1}$ in the upper part and $0.135 \mu\text{g g}^{-1}$ in the underground fraction, while the highest concentrations were detected for zinc, $19.912 \mu\text{g g}^{-1}$ in the aerial part and $34.829 \mu\text{g g}^{-1}$ in the underground fraction.

Keywords: *Allium porrum* L., leek, zinc, cadmium, lead, copper.

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. PORILUK (<i>ALLIUM PORRUM</i> L.).....	4
1.2. TEŠKI METALI U OKOLIŠU	6
1.3. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA	8
1.3.1. Kadmij.....	8
1.3.2. Olovo.....	9
1.3.3. Cink.....	10
1.3.4. Bakar	11
1.4. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA	12
1.4.1. Mehanizam hiperakumulacije teških metala.....	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO	15
2.1. BILJNI MATERIJAL	16
2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	19
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
4. ZAKLJUČAK	23
5. LITERATURA	25

Porast broja stanovništva, intenzivna industrijalizacija i urbanizacija uvjetovale su zagađenje čovjekove sredine, prije svega zagađenje zemljišta i voda. Među najznačajnije zagađivače ubrajaju se petrokemijska industrija, koja generira velike količine otpadnog, toksičnog materijala u čvrstom ili tekućem stanju. Većina tih materijala, koji se svakim danom ispuštaju u različite recipijente, ima kancerogeno djelovanje. Prodiranje tih zagađivača u tlo negativno utječe na različita područja ljudskih potreba i djelatnosti.

Među opasne tvari koje zagađuju okoliš spadaju teški metali. U teške metale se ubraja niz metala i metaloida koji mogu biti toksični, kako za biljke tako i za životinje, a samim time i čovjeka. Neki od teških metala su bitni elementi koji su neophodni za normalan rast i metabolizam biljaka (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) dok fiziološka funkcija nekih nije poznata (Hg, Pb, Cd, As). Navedeni elementi mogu dovesti do trovanja kada je njihova koncentracija iznad granične vrijednosti.

Cilj ovog rada je bio odrediti koncentraciju odabranih teških metala u poriluku (*Allium porrum* L.) iz domaćeg uzgoja. Poriluk je zeljasta biljka iz porodice sunovrata (Amaryllidaceae), koja je poznata već od vremena starih Egipćana, Grka i Rimljana. On se danas najviše koristi u pripremi jela. Također je poznato kako poriluk pospješuje probavu, izlučivanje žuči, poboljšava rad bubrega, srca i krvotoka, a koristi se i u različitim kozmetičkim pripravcima za njegu kože.

1. OPĆI DIO

1.1. PORILUK (*ALLIUM PORRUM* L.)

Poriluk (*Allium porrum* L.) je dvogodišnja zeljasta biljka iz porodice sunovrata (Amaryllidaceae). Lukovica mu je duguljasta, a korijenje čupavo. Listovi su duguljasto lancetasti, plosnati, široki do 3 cm, u obliku cilindra umotani jedan u drugoga.¹ U tablici 1. je prikazana sistematika poriluka.

Tablica 1.1. Sistematika poriluka²

TAKSONOMSKA KATEGORIJA	NAZIV
Porodica (<i>familia</i>)	Amaryllidaceae
Red (<i>tribus</i>)	Asparagales Link
Rod (<i>genus</i>)	<i>Allium</i>
Vrsta (<i>species</i>)	<i>Allium porrum</i> L.

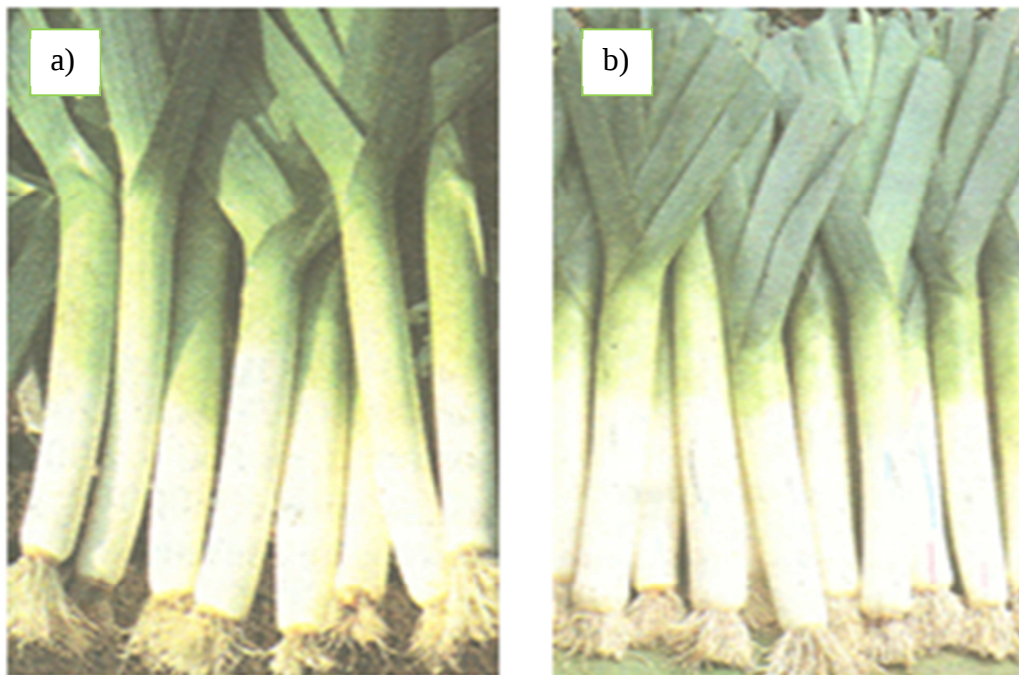
Narodni nazivi: purić luk, por, poljski češnjak, naljutka, prasluk, praziluk, purjak, porjak

Vrste poriluka se razlikuju prema biološkim i morfološkim svojstvima. Rane vrste za proljetni uzgoj imaju intenzivniji rast te brže stižu za berbu, a imaju dužu lažnu stabljiku (oko 30 cm) i svjetlije zeleno lišće. Za jesenski uzgoj prikladnije su vrste dulje vegetacije, sivozelenog ili tamnozelenog lišća, nešto kraće lažne stabljike (15 do 22 cm) i dobre otpornosti na niske temperature. Za prezimljavanje najpogodnije su vrste duge vegetacije, tamnozelenog ili plavozelenog lišća, nešto kraće lažne stabljike (10 do 18 cm) i vrlo velike otpornosti u zimskim uvjetima. Lancelot (slika 1.1.a) je plavozeleni tip poriluka namijenjen kasnoj ljetnoj i jesenskoj proizvodnji, a Columbus (slika 1.1.b) je sorta koja je namijenjena za ljetnu i ranojesensku proizvodnju. Columbus je brzorastuća vrsta i relativno rano postiže prinos, ima umjerenu zelenu boju sa snažnim i uspravnim lišćem.³

Poriluk se najčešće koristi u Europi, a najviše se proizvodi u Francuskoj, Belgiji, Nizozemskoj, Španjolskoj i Engleskoj. U Hrvatskoj se poriluk pretežito uzgaja u vrtovima, a za tržište u svježem stanju u kontinentalnom području u okolini gradova.

Glavni je sastojak mnogih jela, može se pripremiti kao glavno jelo ili kao prilog. Prema hranidbenim vrijednostima sličan je luku, ali sadrži nešto više bjelančevina. Poriluk pospješuje probavu, izlučivanje žuči, poboljšava rad bubrega, srca i krvotoka.

Preporučuje se njegovo korišćenje protiv ateroskleroze i bronhitisa, a koristi se i za negu kože u različitim kozmetičkim pripravcima.³



Slika 1.1. Vrste poriluka: a) Columbus; b) Lancelot.³

1.2. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Teški metali su sve prisutniji u okolišu posebice u industrijaliziranim područjima. Porast broja stanovništva, intenzivna industrijalizacija i urbanizacija uvjetovale su zagađenje čovjekove sredine, prije svega zagađenje vode i zemljišta. Onečišćenje tla teškim metalima se bitno razlikuje od onečišćenja vode i zraka, zbog toga u tome što se metali duže zadržavaju u tlu nego li u vodi ili zraku. Prema istraživanju u nekoliko posljednjih desetljeća godišnje se u svijetu oslobodi oko 22 000 tona kadmija, 939 000 olova te 1 350 000 tona cinka. Najčešći izvori kontaminacije tla teškim metalima su metaloprerađivačka, metalurška i elektronička industrija, postrojenje za tretman otpadnih voda, rudarenje, područja zahvaćena ratnim djelovanjima ili vojni poligoni, odlagališta otpada i poljoprivredna gnojiva (tablica 1.2.). Također, zagađenje teškim metalima može potjecati i od cestovnog prometa (održavanje prometnica posebno tijekom zimske sezone kada se prometnice tretiraju solju, zatim promet autocestama, trošenje kolnika, abrazija kočnica i korozija najčešće se spominju kao izvor teških metala uz prometnice).⁵

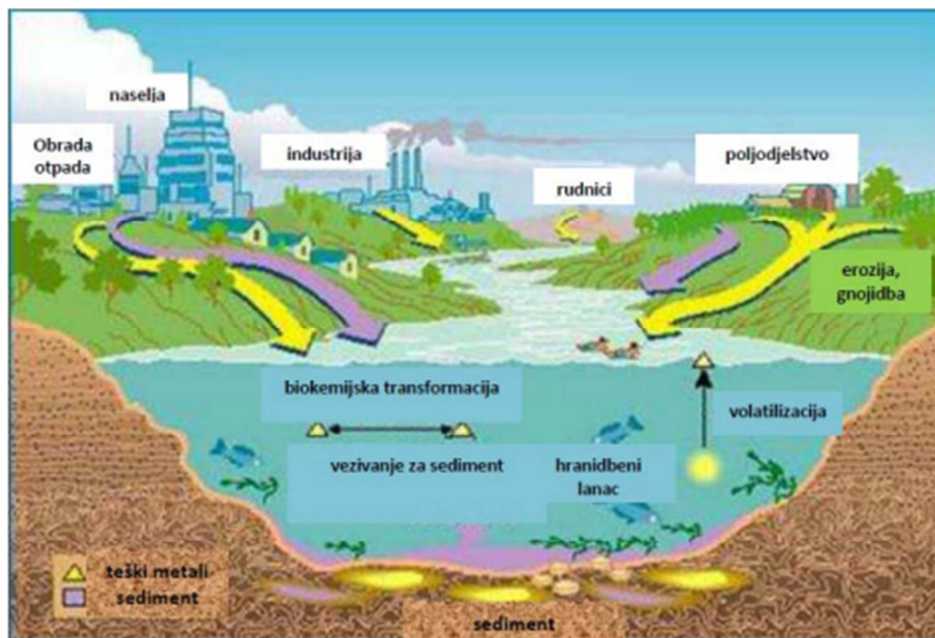
Tablica 1.2. Prikaz grana industrija koje emitiraju teške metale⁶

Industrijska grana	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokemija	+	+	-	+	+	-	+	+
Proizvodnja klor	+	+	-	+	+	-	+	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	-	+
Željezare i čeličane	+	+	+	+	+	+	+	+

Teški metali mogu u obliku finih čestica prašine dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se oni brzo razgrađuju i talože kao teško topljivi sulfati, sulfiti ili karbonati na dnu vodenih površina. Kada se adsorpcija kapaciteta sedimenata iscrpi, raste koncentracija metalnih iona u vodi.⁶

Teški metali su s kemijskog stajališta prijelazni metali s atomskom masom iznad 20 g mol⁻¹ i specifičnom težinom iznad 5 g cm⁻³. U biologiji se pojam „težak“ odnosi na niz metala i metaloida koji mogu biti toksični, kako za biljke tako i za životinje, čak i kada su im koncentracije vrlo niske. Pojam „teški metali“ koristi se za potencijalno fitotoksične elemente. Teški metali, kao što su As, Cd, Pb, Se ili Hg nisu esencijalni jer

oni ne obavljaju nikakvu poznatu fiziološku funkciju u biljkama, dok su drugi, poput Fe, Cu, Co, Mn, Mo, Zn ili Ni, bitni elementi neophodni za normalan rast i metabolizam biljaka.⁴ Ciklus kruženja teških metala u okolišu prikazan je na slici 1.2.



Slika 1.2. Kruženje teških metala u okolišu.⁷

1.3. TOKSIČNOST TEŠKIH METALA

Teški metali lako dovode do trovanja kada je njihova koncentracija iznad optimalne vrijednosti. Fitotoksičnost teških metala može biti rezultat promjene u brojnim fiziološkim procesima uzrokovanim na staničnoj i molekulskoj razini, to mogu biti inaktivacija enzima, potiskivanje ili zamjena esencijalnih elemenata, blokiranje funkcijskih skupina metabolički važnih molekula i narušavanje integriranja stanične membrane. Posljedica učinka teških metala je povećanje proizvodnje reaktivnih kisikovih vrsta (*ROS - Reactive Oxygen Species*) zbog ometanja transporta elektrona, što je posebno izraženo u membrani kloroplasta.⁴

Osobitu toksičnost pokazuju metaloorganski spojevi žive, olova, kroma i selen. Povišene koncentracije teških metala mogu biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja, pri čemu se stvaraju protutijela usmjerena protiv vlastitog organizma. Također se pretpostavlja da teški metali utječu na metabolizam cinka, pri čemu se izaziva njegov manjak. Manjak cinka može utjecati na funkciju hipofize, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, jajnika i testisa, što se može negativno odraziti na plodnost. Trovanje olovom kod djece uzrokuje neurološka oštećenja koja smanjuju inteligenciju, gubitak kratkotrajne memorije, probleme u učenju i koordinaciji pokreta. Trovanje arsenom uzrokuje kardiovaskularne probleme, vezan je uz rak kože i druge kožne bolesti, periferne neuropatije i oštećenje bubrega. Kadmij se također akumulira u bubrezima, živa oštećuje živčani sustav i uzrokuje nekontrolirane drhtavice, oštećenje mišića, djelomičan gubitak vida i deformacije u djece. Kada ove tvari jednom dospiju u organizam, talože se u masnom tkivu, jetri, bubrezima i mozgu, a odatle pokazuju djelovanje na biokemijske i hormonske procese, kao što su metabolizam i rast stanica te plodnost.^{5,6}

1.3.1. Kadmij

Kadmij (Cd) i njegovi spojevi su vrlo otrovni. Njihova otrovnost se je otkrila tek u prvoj polovici prošlog stoljeća. Onečišćenje okoliša kadmijem najviše se događa zbog procesa taljenja i rafinacije cinka i olova, gdje se kadmij nalazi kao pratilac. U atmosferu dolazi s prašinom i dimnim plinovima. Izvori onečišćenja okoliša kadmijem mogu biti i tehnologije proizvodnje akumulatora, boja i polimernih materijala. Neke soli kadmija (npr. kadmijev klorid) se koriste kao insekticidi i fungicidi, premda je njihova važnost relativno mala.

Kadmij se u organizam unosi hranom iz sirovina biljnog porijekla koje su uzgojene na onečišćenom tlu te se iz probavnog sustava apsorbira <10% dok je apsorpcija inhaliranog kadmija veća i iznosi do 40%. Apsorbirani kadmij koji uđe u organizam prenosi se putem krvi i raspoređuje u organizmu, a akumulira u bubrezima, jetri i mišićima. Kod predoziranja kadmijem unošenjem hrane u tijelo kroz usta (ingestija), njegova adsorpcija je ograničena zbog brzog povećanja nakon ingestije, dok je s druge strane, apsorpcija preko pluća izražena i to iz dima i aerosola emitiranih iz spalionica fosilnih goriva i komunalnog otpada, kao i iz dima cigareta. Apsorpcija kadmijevih soli preko kože do sad nije zabilježena, kationi kadmija se uglavnom odlažu u gušteraču, jetru, bubrege i u pluća. Akumulirani kadmij se vrlo sporo uklanja iz organizma.

Sadržaj kadmija u nadzemnim organima biljke je u korelaciji s njegovom koncentracijom u tlu. Kadmij primljen iz tla se većinom zadržava u korijenu, a udio u stablu i listovima je približno jednak kao i udio u korijenu. Neke biljke imaju sposobnost akumuliranja kadmija primljenog iz tla pa ga se zbog toga može naći u sjemenu žitarica uzgojenih na onečišćenim tlima. Količina kadmija najčešće ne prelazi 1 mg kg^{-1} suhe tvari. Najviše kadmija se adsorbira u rajčici, salati i špinatu, u vegetativnim nadzemnim organima ovih povrtnih kultura njegova koncentracija može biti i do 160 mg kg^{-1} .^{7,8}

1.3.2. Olovo

Najčešća trovanja s olovom (Pb) povezana su s radnom sredinom zbog nedovoljnih mjera zaštite. Trovanje olovom je tipično kronično trovanje, jer za promjene u organizmu koje nastaju zbog metabolizma i nakupljanja olova treba određeno vrijeme koje ovisi o intenzitetu izloženosti (npr. pri izlaganju ljudskog organizma niskim koncentracijama olova, do pojave prvih simptoma može proći nekoliko mjeseci pa čak i godina). Olovo može dospjeti u organizam čovjeka i iz onečišćenog okoliša u kojem se javlja kao posljedica emisije iz različitih izvora, kao što su dimnjaci talionica ruda, ljevaonica olova i njegovih slitina, termoenergetskih postrojenja, kemijske industrije, itd. Trovanja olovom su poznata već od starog vijeka, a u novijoj povijesti je moguće naći veliki broj slučajeva trovanjem ovim metalom i njegovim spojevima. U urbanim sredinama, okoliš se još uvijek onečišćuje produktima sagorijevanja etiliranih benzina, otpadne boje koje kao pigment sadrže olovni oksid, dim cigarete, itd. U takvim sredinama, dnevni unos olova u ljudski organizam zrakom, hranom i vodom, obično ne

prelazi 100 μg , od čega se apsorbira oko 20 μg . Inhalacijom se, ovisno o veličini čestica, apsorbira oko 30 do 50 % olova, a probavnim sustavom samo oko 20%. Apsorbirano se olovo prenosi krvlju i raspoređuje se u kosti, jetru, bubrege i druga tvrda tkiva. Olovo se najčešće nalazi u kostima (>90%), dok se najniža koncentracija olova nalazi u mišićima, masnom tkivu i mozgu. Eliminacija olova iz organizma najčešće se vrši pomoću bubrega, tim putem odrasle osobe dnevno izluče oko 500 μg , dok je kod djece taj put ograničen pa ona izlučuju oko 30 μg olova.^{7,8}

Među najznačajnije izvore olova u okolišu ubrajaju se i tzv. mobilni izvori tj. motorna vozila koja se kao izvor obično povezuju s onečišćenjem biljaka i tla. Nakupljanje olova u biljkama ovisi o udaljenosti biljaka od same prometnice, gustoći i vrsti biljnog raslinja, trajanju vegetacijskog razdoblja te smjeru i intenzitetu vjetra. Anorganski oblik olova iz onečišćenog tla biljke slabo primaju i premještaju u nadzemne dijelove biljke (stabljika i listovi), osim kada se radi o kiselim tlima. Organski spojevi olova se relativno brzo apsorbiraju u biljku i transportiraju u nadzemne dijelove, mada većina biljaka intenzivnije nagomilava olovo u korijenu nego u nadzemnim dijelovima. Visoka koncentracija olova u korijenju sprječava njegovo izduženje i rast listova, usporava proces fotosinteze, utječe na morfološko-anatomsku građu biljaka, itd. Reakcija kulturnih biljaka na povišeni sadržaj olova je različita. Soja i pšenica pokazuju vrlo visoku tolerantnost, dok se špinat ubraja u vrlo osjetljive biljke, jer se već pri koncentraciji od 10 mg kg^{-1} suhe tvari prinos špinata značajno smanjuje.^{7,8}

1.3.3. Cink

Cink (Zn) spada u grupu elemenata čija je pokretljivost u biljkama osrednja. Njegovo premještanje iz starijih organa biljke u mlađe naročito je spora kada nema dovoljne količine cinka. U slučajevima kada mu je koncentracija visoka u vanjskoj sredini on se taloži u korijenju. Koncentracija cinka u biljkama se kreće od 1 pa sve do 10 000 mg kg^{-1} suhe tvari. U prosjeku je to 30 do 50 mg kg^{-1} , a najčešće 20 do 50 mg kg^{-1} . Pri koncentraciji od 10 do 20 mg kg^{-1} može se računati s latentnim pa čak i akutnim nedostatkom cinka. Cink ima višestruke uloge u razvoju biljaka, nedostatak cinka izaziva velike promjene, kako u razmjeni materijala, tako i u morfološkoj i anatomskoj građi biljaka. Od biljaka, na nedostatak cinka naročito su osjetljivi kukuruz i jabuke. Cink se ubraja u umjereno toksične metale, njegova toksičnost za biljke je manja od bakra. Visoke koncentracije cinka pojavljuju se na kiselim tresetnim zemljištima, koja

su nastala iz matičnog supstrata bogatog cinkom, kao i u okolinama rudnika te topionicama cinka. Vidljivi simptomi viška ovog elementa javljaju se kada njegova koncentracija u suhoj tvari prelazi 300 do 5 000 mg kg⁻¹. U takvim slučajevima kod biljaka dolazi do nižeg rasta, smanjenja korijenskog sustava, rasta sitnih listova i nekroze listova.⁸

1.3.4. Bakar

Pokretljivost bakra (Cu) u biljkama je osrednja. Transport u velikoj mjeri ovisi o koncentraciji bakra u biljkama. Ako ga nema dovoljno, premještanje u nadzemne dijelove biljaka, kao i iz starijih u mlađe listove, je neznatno. Iz listova pšenice koji imaju visoku koncentraciju bakra, tijekom rasta zrna 70% te količine se premješta u zrno. Nasuprot tome, pri niskoj koncentraciji bakra iz listova se premješta svega 20% bakra. Koncentracija bakra se u biljkama kreće od 5 do 30 mg kg⁻¹ u suhoj tvari. Ako je udio u suhoj tvari manji od 4 mg kg⁻¹, smatra se da biljka ne sadrži dovoljnu koncentraciju bakra, a ako je taj sadržaj preko 20 do 100 mg kg⁻¹ smatra se da je koncentracija ovog elementa previsoka. Izrazito osjetljive biljke na smanjenu koncentraciju bakra su zob, ječam, pšenica, lucerna, duhan, špinat. Kao posljedica smanjene koncentracije bakra kod biljaka dolazi do uvenuća, uvijanja listova, odumiranja mladih listova, smanjenja rasta i prinosa. Do toksičnog djelovanja ovog elementa dolazi kad je njegov ukupni sadržaj u zemljištu od 25 do 40 mg kg⁻¹ i ako je pri tome pH zemljišta ispod 5,5. Također se može reći da se velika količina bakra nalazi u kiselom zemljištu. Odgovarajuću pažnju treba posvetiti koncentraciji bakra zbog toga što je on neophodan u određenoj koncentraciji za biljke i životinje, a u prevelikim koncentracijama može biti toksičan.⁸

1.4. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA

Pojam „hiperakumulator“ odnosi se na biljke koje aktivno usvajaju velike količine jednog ili više teških metala iz tla. Hiperakumulatori za razliku od biljaka tolerantnih na teške metale, aktivno usvajaju velike količine jednog ili više različitih teških metala, prenose ih u biljne organe iznad zemlje (primjerice u listove) gdje ih pohranjuju u 100-1000 puta većoj koncentraciji nego nehiperkumulirajuće vrste, i to bez ikakvih simptoma toksičnosti.⁹

Tri glavne karakteristike hiperakumulatora kojima se razlikuju od uobičajenih biljnih vrsta su:

- pojačana stopa unosa teških metala u biljku,
- njihov brži i uspješniji prijenos iz korijena u izdanak,
- izrazito veća sposobnost njihove detoksifikacije i odvajanje u listovima.

Do sada je poznato oko 450 hiperakumulatorskih vrsta – što je manje od 0,2% svih poznatih biljnih vrsta. Ove biljne vrste i dalje rastu, tako da će se još mnogi neidentificirani hiperakumulatori pojaviti u prirodi. S druge strane, neke se biljne vrste, koje se klasificiraju kao hiperakumulatori na temelju analiziranih uzoraka, možda mogu izbrisati s popisa ako ta svojstva nisu potvrđena ispitivanjem u kontroliranim uvjetima.⁹

U ranijim fazama istraživanja, izraz hiperakumulator se odnosio na biljke koje imaju sposobnost akumulacije više od 1 mg g^{-1} Ni što predstavlja iznimno visoku koncentraciju teških metala s obzirom na to da se u vegetativnim organima većine biljaka koncentracija Ni kreće između $10\text{--}15 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Uzastopnim mjerenjima dobivene su granične vrijednosti kojima se definiraju hiperakumulatori teških metala. Prema tim kriterijima, hiperakumulatori su biljke koje akumuliraju:

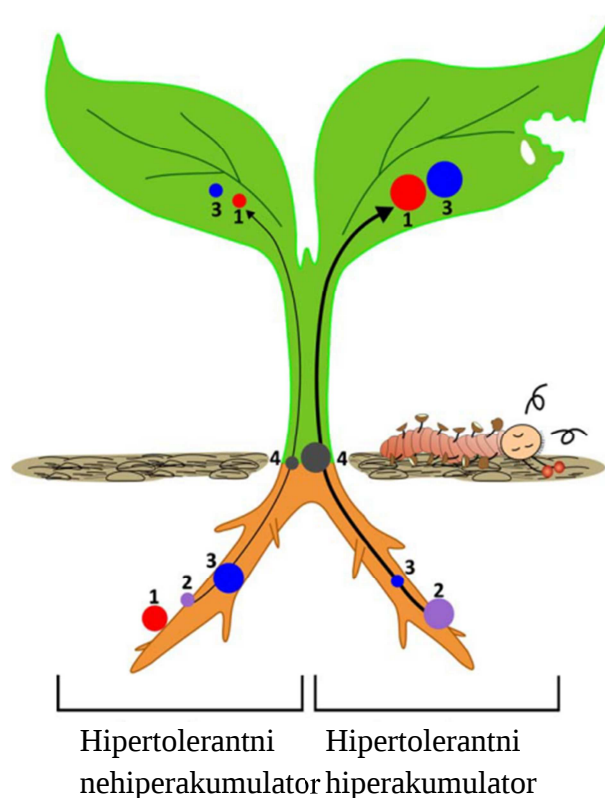
- $>10 \text{ mg Mn ili Zn po gramu suhe tvari biljke (1\% njezine mase)}$,
- $>1 \text{ mg As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se ili Tl po gramu suhe tvari biljke (0,1\% njezine mase) ili}$
- $>0,1 \text{ mg Cd po gramu suhe tvari biljke (0,01\% suhe mase)}$

u izdanku bez simptoma fitotoksičnosti. Ni je hiperakumuliran u najvećem broju (više od 75%), dok je za Cd, koji je jedan od najtežih teških metala, pronađen mali broj akumulatora (samo pet vrsta do danas). Nikal je metal koji doseže najvišu koncentraciju u biljkama. Primjerice *Sebartia acuminata* (Sapotaceae); endemsko drvo koje raste na serpentinskom tlu u New Caledonii, akumulira do 26% nikla. Oko 25% otkrivenih

hiperakumulatora pripada obitelji Brassicaceae, posebno rodovima *Thlapsi* i *Alyssum*. Cinkovi hiperakumulatori su manje brojni i uključuju *Arabidopsis halleri* i vrste *Thlapsi*, među Brassicaceae, i *Sedum alfredii* (Crassulaceae). *A. halleri* i *S. alfredii*, zajedno s *Thlapsi caerulescens* i *T. praecox*, su četiri priznate vrste koje osim što hiperakumuliraju cink, hiperakumuliraju i kadmij. Nedavno je *Solanum nigrum* (Solanaceae) otkriven kao peti hiperakumulator kadmija. Vrste koje hiperakumuliraju selen distribuiraju se u rodovima različitih porodica, među kojima su: Fabaceae, Asteraceae, Rubiceae, Brassicaceae, Scrophulariaceae i Chenopodiaceae.⁹

1.4.1. Mehanizam hiperakumulacije teških metala

Mehanizmi hiperakumulacije teških metala su prikazani na slici 1.3. Lijevi dio biljke predstavlja model biljke koja ne hiperakumulira teške metale, dok je s desne strane prikazan model hiperakumulatora.



Slika 1.3. Mehanizam hiperakumulacije teških metala.⁹

- 1) Vezivanje teškog metala na stanične zidove i/ili stanične eksudate
- 2) Usvajanje pomoću korijenja
- 3) Kelatiranje u citosolu i/ili sekvestracija u vakuole
- 4) Translokacija do stabljike.

Mehanizam hiperakumulacije teških metala se može podijeliti na sljedeće korake:

- prvo se u korijenu biljke odvija vezanje teškog metala na stanične zidove i / ili stanične eksudate,
- usvajanje pomoću korijenja,
- kelatiranje u citosolu i / ili sekvestracija u vakuole,
- translokacija od korijena do stabljike.

Obojene točke na slici ukazuju na biljne organe u kojima postoje različiti mehanizmi dok veličine točki ukazuju na nivo svakog od njih.⁹

Stupanj hiperakumulacije jednog ili više teških metala (slika 1.3.) može značajno varirati u različitim vrstama, kao i u populacijama i u ekotipima iste vrste. Napredak u razumijevanju mehanizma koji reguliraju hiperakumulaciju metala napravljen je u posljednjem desetljeću kroz komparativne fiziološke, genomske i proteomske studije hiperakumulatora i srodnih biljaka bez hiperakumulacije.

Veliki broj istraživanja provedena su na *T.caerulescens* i *A.halleri*, koji su postali eksperimentalni sustav za ispitivanje mehanizma akumulacije i tolerancije metala.

Odlučujuća uloga u upravljanju usvajanjem velike količine teških metala, translokaciji u nadzemne dijelove i sekvestraciji u vakuole ili ćelijske zidove hiperakumulatora se pripisuju overekspresiji gena koji kodiraju transmembranske transportere. Za razliku od nehiperakumulatorskih biljaka koje u ćelijama korijena zadržavaju veći dio teških metala usvojenih iz tla, hiperakumulatori brzo i učinkovito translociraju teške metale u izdanke preko ksilema.⁹

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. BILJNI MATERIJAL

U eksperimentalnom dijelu rada korišten je poriluk (*Allium porrum* L.) (slika 2.1.) koji je podijeljen na dvije frakcije: podzemni dio (korijen) i nadzemni dio (lukovica), slike 2.2. i 2.3. Biljka je sabrana u travnju 2017., u vrtu obiteljskog imanja u Gatima.



Slika 2.1. Poriluk.



Slika 2.2. Poriluk – podzemni dio.



Slika 2.3. Poriluk – nadzemni dio.

2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Poriluk se najprije podijeli na nadzemni dio (lukovica) te podzemni dio (korijen). Dobivene frakcije se isperu u destiliranoj vodi te ostave sušiti dva dana na sobnoj temperaturi. Nakon dva dana, frakcije se dodatno suše u sušioniku 2 sata na temperaturi od 105°C. Nakon što se uzorci izvade iz sušionika, uzme se od svake frakcije po 1 gram uzorka, usitni i premjesti u lončiće za žarenje i prenese u peć za žarenje. Uzorci se spaljuju preko noći na temperaturi od 500°C. Nakon što se uzorci izvade iz peći i ohlade potrebno ih je otopiti u 5 mL 20% HCl. Otopinu zagrijati po potrebi kako bi se sav ostatak otopio. Dobivena otopina se profiltrira, a dobiveni filtrat je potrebno dopuniti do oznake deioniziranom vodom te dobro promiješati. Ovako pripremljene otopine uzoraka su spremne za daljnju analizu.

Teški metali (cink, kadmij, olovo i bakar) u otopinama poriluka su određeni elektroanalitičkim metodama na Institutu Ruđer Bošković.

Koncentracije metala u tragovima određene su diferencijalnom impulsnom anodnom "stripping" voltametrijom (DPASV). Mjerenja su provedena na μ Autolab III potencijostatu (Metrohm-Autolab) kontroliranom GPES 4.9 softverom u sustavu s tri elektrode u otopini analita - ćeliji (663 VA Stand, Metrohm). Ag|AgCl_(zas.)|NaCl elektroda se koristila kao referentna elektroda, platinska žica kao pomoćna elektroda te nepomična kapajuća živina elektroda (SMDE) kao radna elektroda. Analize metala u tragovima su izvedene pomoću potpuno automatiziranog sustava sastavljenog od instrumenta, izmjenjivača uzorka iz kućne radinosti te pet Cavo XE 1000 pumpa za šprice.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Biljke za svoj rast trebaju makrohranjiva: dušik (N), fosfor (P), kalij (K), kalcij (Ca), sumpor (S), magnezij (Mg), natrij (Na) i mikrohranjiva (ili tragove minerala): bor (B), klor (Cl), mangan (Mn), željezo (Fe), cink (Zn), bakar (Cu), molibden (Mo), nikal (Ni) i kobalt (Co). Patuljasti izgled sabranog poriluka ukazivao je na nedostatke nekih od navedenih hranjiva. U okviru ovog su rada istražena četiri metala i to Zn i Cu (mikrohranjiva) te Pb i Cd koji predstavljaju jedne od najtoksičnijih metala koje biljka akumulira. Prema istraživanjima Singha i suradnika¹⁰ u nekoliko posljednjih desetljeća godišnje se širom svijeta oslobađa oko 22 000 tona kadmija, 939 000 tona bakra, 783 000 tona olova te 1 350 000 tona cinka.

U tablici 3.1. su prikazani eksperimentalni podatci dobiveni nakon analize otopina elektroanalitičkim metodama. U svakoj otopini su određeni cink, kadmij, olovo i bakar kao teški metali. Rezultati su podijeljeni u dvije kategorije: podzemni dio te nadzemni dio.

Tablica 3.1. Koncentracije teških metala u otopinama poriluka

<i>Frakcija</i>	<i>Koncentracija teškog metala ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>			
	Zn	Cd	Pb	Cu
<i>Nadzemni dio</i>	19,912	0,124	0,369	5,497
<i>Podzemni dio</i>	34,829	0,135	0,947	7,965

S obzirom na dobivene eksperimentalne rezultate, prikazane u tablici 3.1., uočava se kako se veći dio teških metala, cinka, kadmija, olova i bakra, akumulirao u korijenu biljke, dok je manja koncentracija teških metala translocirana u nadzemni dio biljke.

Najniže koncentracije teških metala su detektirane za kadmij te iznose $0,124 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu te $0,135 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu. Sadržaj kadmija u nadzemnim organima biljke je u korelaciji s njegovom koncentracijom u tlu. Također, kadmij usvojen iz tla se većinom zadržava u korijenu, dok je udio u stablu i listovima približno jednak kao i udio u korijenu.^{7,8}

Prema literaturnim podacima, ukoliko se koncentracija cinka kreće od 10 do $20 \mu\text{g g}^{-1}$, radi se o akutnom nedostatku cinka.⁸ S obzirom da cink ima višestruke uloge u razvoju biljaka, nedostatak cinka može izazvati velike promjene u morfološkoj i anatomskoj građi biljke. U ovom poriluku se koncentracija cinka kreće od $19,912 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu do $34,829 \mu\text{g g}^{-1}$.

Dobiveni rezultati ukazuju kako se jako malo olova akumuliralo u samom poriluku što je dobro jer je olovo iznimno otrovno. Prenosi se krvlju te raspoređuje u gotovo sve organe u ljudskom organizmu. Većina biljaka intenzivnije nagomilava olovo u korijenu. Sagledavajući izmjerene koncentracije može se uočiti kako je to bio slučaj i kod poriluka ($0,947 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu u odnosu na $0,369 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu). Tlo na kojem je poriluk uzgajan se svrstava u kategoriju slabo kiselih do neutralnih tla (napravljen je kemijska analiza tla) što je razlog niske izmjerene koncentracije olova u nadzemnom dijelu biljke. Ukoliko se radi o kiselim tlima anorganski oblik olova se lakše translocira u nadzemne dijelove biljke.

Vrijednosti izmjerene za bakar se nalaze u odgovarajućim granicama koje su potrebne biljkama za njihov normalan rast i razvoj, a one se kreću od 5 do $30 \mu\text{g g}^{-1}$. Značajna mu je uloga u metabolizmu dušikovih spojeva jer regulira vezivanje amonijaka na ketokiseline, utječe na sintezu nukleinskih kiselina, bakterijskog leghemoglobina, metabolizam ugljikohidrata, lignifikaciju, formiranje polena i plodnost biljaka, povećava otpornost na niske temperature i dr.^{11,12}

Uslijed nedostatka mikrohranjiva na biljkama se javljaju anatomske i morfološke promjene za koje se dugo mislilo da su posljedice bolesti izazvane mikroorganizmima. Kako su navedene koncentracije cinka i bakra u optimalnim koncentracijama, uočeni nedostatak može biti rezultat neistraženih mikrohranjiva. Jedan od uzročnika uočenog patuljastog rasta biljaka i skraćenog internodija je nedostatak molibdena. U biljaka zbog nedostatka dolazi do odumiranja stanica vegetativnog vrha te nastaju različiti oblici listova netipičnog izgleda za pojedinu kulturu.¹³ Patuljasti izgled poriluk može izazvati također i nedostatak kalcija (slika 3.1.).^{14,15}



Slika 3.1. Patuljasti izgled poriluka: a) literaturni primjer¹⁴, b) poriluk korišten u ovom istraživanju.

4. ZAKLJUČAK

Primjenom elektroanalitičkih metoda uspješno su određene koncentracije odabranih teških metala u poriluku (*Allium porrum* L.) sabranog u travnju 2017., u vrtu obiteljskog imanja u Gatima. S obzirom na dobivene rezultate mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Veći dio teških metala, cinka, kadmija, olova i bakra, se akumulirao u korijenu biljke, dok je manja koncentracija teških metala translocirana u nadzemni dio biljke.
- Najniže koncentracije teških metala su detektirane za kadmij te iznose $0,124 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu te $0,135 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu. Sadržaj kadmija u nadzemnim organima biljke je u korelaciji s njegovom koncentracijom u tlu.
- U ovom poriluku se koncentracija cinka kreće od $19,912 \mu\text{g g}^{-1}$ u nadzemnom dijelu do $34,829 \mu\text{g g}^{-1}$ u podzemnom dijelu.
- Dobiveni rezultati ukazuju kako se jako malo olova akumuliralo u samom poriluku što je dobro jer je olovo iznimno otrovno. Detektirana koncentracija olova se većinom nalazila u korijenu biljke.
- Vrijednosti izmjerene za bakar se nalaze u odgovarajućim granicama koje su potrebne biljkama za njihov normalan rast i razvoj, a one se kreću od 5 do $30 \mu\text{g g}^{-1}$.
- Morfologija poriluka je patuljasta. Kako su istraživana mikrohranjiva (Zn i Cu) u normalnim koncentracijama, potrebno je odrediti druge koji mogu utjecati na izgled sabranog poriluka, kao što je primjerice nedostatak mikrohranjiva molibdena ili makrohranjiva kalcija čiji manjak može uzrokovati navedeni nedostatak.
- Razumijevanje uloge svakog esencijalnog makro- i mikrohranjiva i mobilnosti u biljkama mogu pomoći u određivanju koji je nutritijent odgovoran za uočeni nedostatak ili simptom toksičnosti.

5. LITERATURA

1. URL: <http://www.plantea.com.hr/poriluk/> (07.06.2017.).
2. URL: <https://hirc.botanic.hr/fcd/DetaljiFrame.aspx?IdVrste=27396&taxon=Allium+porrum+L> (07.06.2017.).
3. URL: http://www.bilje.hr/POLJOPRIVREDA/AgBase_2/HTM/poriluk.htm (07.06.2017.).
4. URL: http://www.unizg.hr/rektorova/upload_2012/Rad%20za%20rektorovu%20nagradu.pdf (03.06.2017.).
5. URL: https://bib.irb.hr/datoteka/582661.Hiperakumulatori_tekih_metala.pdf (04.06.2017.).
6. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx> (04.06.2017.).
7. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2014.
8. URL: <http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm1434.htm> (10.06.2017.).
9. N. Rascio, F. Navari-Izzo, Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?, *Plant Sci.* **180** (2011) 169-181.
10. O. V. Sing, S. Labana, G. Pandey, R. Budhiraja, R. K. Jain, Phytoremediation: an overview of metallion decontamination from soil, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **61** (2003) 405-412.
11. URL: http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Mikroelementi.pdf (20.06.2017.).
12. N. Grabić, Ukupne i raspoložive frakcije mikroelemenata u tlu, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet, Završni rad, Osijek 2015.
13. URL: <https://www.agroklub.com/ratarstvo/vaznost-mikrohranjiva-u-ishrani-bilja/10412/> (20.06.2017.).
14. URL: <http://customers.hbci.com/~wenonah/min-def/onion.htm> (20.06.2017.).
15. URL: <http://customers.hbci.com/~wenonah/min-def/part4.htm> (20.06.2017.).