

PRIMENA MIKROTALASNE TEHNIKE ZA RAZARANJE UZORAKA KROMPIRA U CILJU ODREĐIVANJA TEŠKIH METALA ATOMSKOM APSORPCIONOM SPEKTROFOTOMETRIJOM

M. B. Rajković¹, I. D. Sredović¹, S. R. Milojković¹, D. V. Tošković², D. D. Stanojević²
rajmi@agrif.bg.ac.rs

¹ Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, BiH

Izvod

Priprema uzoraka mikrotalasnom tehnikom obuhvata veći broj faza, od uzimanja uzoraka do dobijanja homogenog rastvora za instrumentalnu analizu. Priprema uzoraka može uključiti kombinaciju sušenja, kvašenja, ekstrakcije, digestiranja, analitičkog razdvajanja i ukljanjanja rastvarača. Ispitivanje sadržaja teških metala u krompiru Braničevskog okruga primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) pokazalo je da pojedini uzorci krompira sadrže više od 1 ppm olova, a da pojedini uzorci sadrže olovo čak 4 puta više od dozvoljene MDK vrednosti. Što se tiče kadmijuma, svi uzorci premašuju dozvoljenu MDK vrednost od 7 do čak 20 puta. Hrom i nikl nisu predviđeni Zakonom da se nalaze u proizvodima namenjenim ishrani, a ispitivanjem je utvrđeno da svi uzorci krompira sadrže hrom (ukupni). Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo nikla. Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je na ovim zemljištima korišćena velika količina veštačkih (mineralnih) količina đubriva. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti se da je zemljište, ali i povećana upotreba fosfatnih đubriva glavni izvor teških metala u krompiru.

Ključne reči: mikrotalasna kisela razgradnja, krompir, teški metali, atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS).

1. UVOD

Uobičajeni način dovođenja toplote pri izvođenju hemijskih reakcija konvencionalnim (klasičnim) metodama bilo je korišćenje plamenika, uljanog ili nekog drugog kupatila, ili električne grejne obloge. Krajem 70-ih godina XX veka mikrotalasna tehnika je prvo primenjena u neorganskoj hemiji, a od sredine 80-ih i u organskoj hemiji za izvođenje i kontrolisanje hemijskih reakcija. U nekim drugim oblastima, kao što je prehrambena tehnologija, mikrotalasna tehnika se inače primenjuje već više od pola veka [1,2].

Kraće vreme trajanja reakcije, kao i sve veći broj reakcija koje se odvijaju uz pomoć mikrotalasne tehnike, pogoduje primeni ove tehnike i u industriji. Na primer, savremena farmaceutska industrija zahteva sintetisanje sve većeg broja novih molekula što, na taj način, primorava hemičare da koriste veći broj eksperimenata u što kraćem vremenskom periodu [2]. Takođe, mikrotalasna tehnika se koristi i u prehrambenoj industriji kao i u pirolizi otpadnog materijala [3], pripremi uzoraka za analizu [4], ekstrakciji prirodnih jedinjenja [5] i hidrolizi proteina i peptida [6].

U ovome radu izvršeno je ispitivanje krompira sorte *Desiree* uzetih sa različitih lokaliteta u blizini TE „Kostolac” u cilju određivanja sadržaja teških metala. Uzorci krompira su, umesto konvencionalnim putem (mokrom digestijom), pripremani mikrotalasnim zagrevanjem (mikrotalaso-podpomognuta mokra digestija pod pritiskom). Sadržaj teških metala u krompiru određivan je primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS).

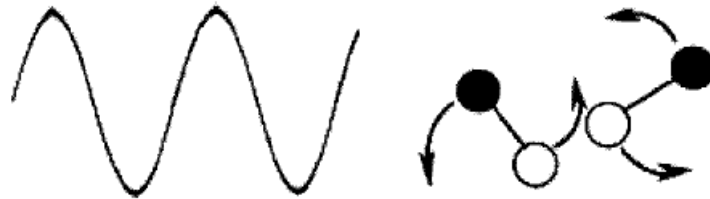
Teorijski osnov

U elektromagnetnom spektru, oblast mikrotalasnog zračenja se nalazi između infracrvenog zračenja i radio talasa. Mikrotalasi su elektromagnetni talasi, poput radio talasa ili svetlosti, talasne dužine znatno kraće od onih kod radio talasa: u mikrotalasnim pećima 12,45 cm, što je mikro red veličine odnosu na talasne dužine radio talasa. Mikrotalasi imaju frekvenciju između 0,3 GHz i 300 GHz, što odgovara talasnim dužinama između 1 cm i 1 m. Da bi se izbegla interferencija frekvenci telekomunikacionih i radarskih uređaja, sve industrijske, laboratorijske i kuhinjske mikrotalasne pećnice koriste frekvenciju od 2,45 GHz (talasna dužina od 12,2 cm) za rad, što znači da u izvesnoj tački u prostoru električno polje promeni orijentaciju oko dve milijarde puta u sekundi. Ove frekvencije su istog reda veličine kao i rotacione frekvencije malih molekula u tečnosti što je ključno svojstvo za njihovu primenu u pećima.

Mikrotalasna peć radi na principu dielektričkog zagrevanja. Zagrevanje pomoću mikrotalasa zasniva se na sposobnosti nekih tečnosti i čvrstih supstanci da prevode elektromagnetno zračenje u toplotu pri čemu dolazi do hemijskih reakcija. Energiju mikrotalasa mogu da apsorbuju samo polarni molekuli, poput vode, koji nastoje da se orijentišu u pravcu lokalnog električnog polja (jer tako smanjuju potencijalnu energiju), i ako električno polje osciluje, molekuli će ga slediti. U tom praćenju molekuli vode preuzimaju energiju od promenljivog električnog polja i predaju je okolini preko unutrašnjeg trenja u tečnosti, što znači da mikrotalasi deluju na molekule vode, ubrzavaju njihovu rotaciju, što rezultira povišenjem temperature. Promene električnog polja ne utiču na nepolarne ili slabo polarne molekule, recimo ulja, pa otuda ne mogu ni da apsorbuju mikrotalase i ne doprinose aktivno procesu kuvanja. Zato se namirnice u kojima nema vode ne mogu ni kuvati u mikrotalasnoj peći.

Da bi došlo do interakcije neke supstance ili reakcione smeše sa mikrotalasima, tako da dođe do njenog zagrevanja, potrebno je da budu ispunjeni određeni uslovi. Prvo, potrebno je da reakciona smeša sadrži dipolarne molekule ili jone. Samo zagrevanje je posledica dva mehanizma: dipolarne polarizacije i kondukcije.

Dipoli su osetljivi na dejstvo spoljašnjeg električnog polja i pokušavaju da se usklade sa oscilovanjem polja, kao što je prikazano na slici 1. Polje obezbeđuje energiju, a kretanjem dipoli gube energiju usled trenja čime dolazi do zagrevanja. Stepem zagrevanja zavisi od prirode dipola i frekvencije primenjene radijacije. Ukoliko je frekvencija previsoka, dipol ne može da prati promene polja i pošto nema kretanja nema ni zagrevanja. Zagrevanja nema ni ako dipol prati promene polja idealno što se dešava pri niskim frekvencijama. Pri mikrotalasnom zračenju dipoli mogu da prate polje, ali su promene dovoljno brze tako da se stvara fazna razlika između orijentacije polja i dipola. Ova fazna razlika dovodi do gubitaka energije dipola i zagrevanja.



Slika 1. Dipolarni molekuli u oscilarnom električnom polju

Zagrevanje kretanjem jona usled mikrotalasnog zračenja je mnogo jače nego što se pri zagrevanju usled dipolarne polarizacije. Zato se supstance ili reakcione smeše naglo zagrevaju pri mikrotalasnom zračenju, što se može iskoristiti za poboljšanje zagrevanja nepolarnih rastvarača pri mikrotalasnom zračenju, kao što je i prikazano na slici 2.



Slika 2. Joni u rastvoru prate primenjeno električno polje

Pri poređenju sposobnosti rastvarača za interakciju sa mikrotalasnim zračenjem važna sposobnost rastvarača je:

- da apsorbuje mikrotalasnu energiju, i da
- apsorbovanu energiju prevede u toplotnu energiju.

Interakcija rastvarača sa mikrotalasnim zračenjem veoma je složena, jer zavisi od dielektričnih svojstava rastvarača koja, sa druge strane, zavise od temperature rastvarača i frekvencije primenjenog polja, kao i od viskoznosti rastvarača.

Najbolja aproksimacija za poređenje rastvarača je upotreba ugla gubitka δ koja se obično izražava u formi tangensa ($\tan \delta$) i definiše se kao odnos između *dielektrične konstante* ili *relativne permitivnosti* ϵ' (koja definiše sposobnost rastvarača da apsorbuje mikrotalasnu

energiju) i *faktora gubitka* ϵ'' (koja kvantifikuje efikasnost sa kojom se apsorbovana energija prevodi u toplotnu): $\tan \delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$.

Kada su dielektrična svojstva uzorka preslaba za efikasno zagrevanje mikrotalasnim zračenjem, dodatak malih količina aditiva (soli ili polarnih rastvarača) može pomoći da se ovaj problem reši. Na ovaj način moguće je koristiti nepolarne rastvarače u mikrotalasnoj sintezi.

Da bi se napravila razlika između sintetskog efekta usled termalnog i mikrotalasnog zagrevanja, uveden je termin „specifičan mikrotalasni efekat”, koji se može uočiti u slučaju razlike u prinosu između mikrotalasne i termalne, konvencionalne sinteze. Glavna prednost mikrotalasne sinteze je kraće vreme trajanja.

MIKROTALASNA TEHNIKA

Komercijalne mikrotalasne pećnice

Glavni razlog za upotrebu komercijalnih mikrotalasnih pećnica za zagrevanje hrane u domaćinstvu je u njihovoj dostupnosti i niskoj ceni. Upotreba ovih pećnica je, sa druge strane, veoma rizična za korisnike u organskoj sintezi jer može dovesti do eksplozije i drugih akcidenata usled neefikasne kontrole reakcije. Jedan od načina da se ovakvi problemi prevaziđu je korišćenje reakcija u kojima se neće koristiti rastvarač i izvođenje reakcija na čvrstim nosačima kao što su razne gline, Al_2O_3 i/ili SiO_2 . Reakcije u odsustvu rastvarača mogu se smatrati bezbednim i za čovekovu okolinu, jer se izbegava upotreba organskih rastvarača i obezbeđuje se lakše prečišćavanje proizvoda reakcija.

Refluksni sistemi

Razvijen je veći broj refluksnih sistema u cilju korišćenja rastvarača u mikrotalasnoj pećnici bez opasnosti od eksplozije. Neki sistemi predstavljaju modifikovane komercijalne pećnice za domaćinstvo, dok su druge mikrotalasne pećnice posebno projektovane. Kod refluksnih sistema je mala opasnost od eksplozije zbog otvorenog sistema pošto se mikrotalasnim zagrevanjem na atmosferskom pritisku zapaljive pare rastvarača ne mogu osloboditi unutar mikrotalasne pećnice. Temperatura se ipak ne može povisiti za više od 13-26°C iznad normalne temperature ključanja rastvarača, a to se ostvaruje samo u kratkom vremenskom periodu.

Sistemi pod pritiskom

Reakcije koje se odvijaju na povišenom pritisku u mikrotalasnoj pećnici karakterišu se brzim zagrevanjem, ali usled nedostatka kontrole temperature reakcione smeše često je dolazilo do eksplozije. Ovaj problem danas je prevaziđen upotrebom modernih laboratorijskih pećnica opremljenih meračima i kontrolorima temperature i pritiska, što ostvaruje uslove za jednostavnu i brzu metodu za analizu.

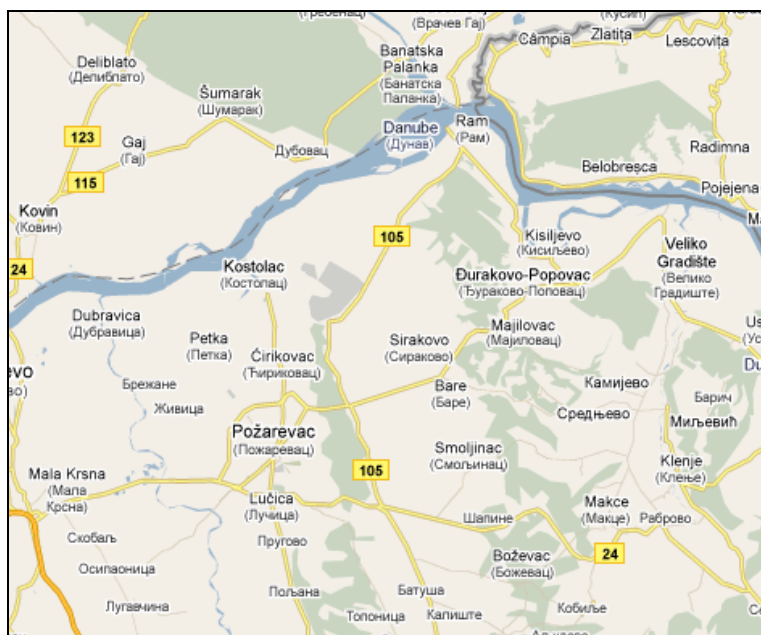
Koninualni sistemi

Kada se radi sa zapreminama uzoraka većim od 500 cm^3 , upotreba klasičnih mikrotalasnih pećnica sa jednim otvorom (reonom) nije najbolji izbor. Tada treba koristiti pećnice sa više otvora ili kontinualni protočni sistem u koji se reagensi ubacuju tako da se samo deo reakcione smeše ozračava. Na ovaj način može se zadržati željeni profil zagrevanja. Glavni nedostatak je u tome što se pre ili posle zračenja kod nekih reakcija dešava da nisu sve supstance u rastvoru, što može izazvati poremećaj strujanja reakcione smeše, pa samim tim i prestanak rada sistema.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu određivan je sadržaj teških metala u krompiru koji je gajen na poljima različitih lokaliteta Braničevskog okruga i različite udaljenosti od TE „Kostolac”: **uzorak 1**: Požarevac (udaljenost *ca.* 11 km), **uzorak 2**: Dubravica (12-15 km), **uzorak 3**: Žagubica (preko 20 km), **uzorak 4**: Vukovac (preko 20 km), **uzorak 5**: Drmno (nalazi se u sklopu termoelektrane), **uzorak 6**: Kličevac (10 km), **uzorak 7**: Ćirikovac (10 km), **uzorak 8**: Bradarac (*ca.* 10 km), **uzorak 9**: Stari Kostolac (nalazi se u sklopu termoelektrane), **uzorak 10**: Klenovnik (nalazi se u sklopu termoelektrane), **uzorak 11**: Petka (5-10 km), **uzorak 12**: Ostrvo (*ca.* 10 km)

Mapa mesta u kojima je izvršeno uzorkovanje prikazana je na slici 3.



Slika 3. Mapa mesta u kojima je izvršeno uzorkovanje

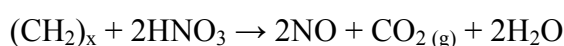
Svi ispitivani uzorci pripadaju sorti krompira *Desiree* koja je selekcionisana u Holandiji 1962. godine. Prema dužini vegetacionog perioda spada u srednje kasne sorte, srastava za 125 dana. Biljke su visoke, razgranate, formira veći broj dugačkih i prilično debelih, kasnije nešto poleglim stabljika, tamno zelene boje, pigmentisano, srednje jako. List je zavorenog tipa, prilično mali, čvrsti, listići mali, ovalni sa dubokim nervima, tamno zelene boje, srednje obrastao dlačicama. Cvet je krupan, ljubičaste boje, cveta obilno, zameće veći broj srednje krupnih bobica. Krtola je okruglo-ovalna, relativno pravilnog oblika, ujednačene veličine, pokožica je glatka, crvene boje, meso je svetlo žute boje, okca su srednje duboka. Spada u grupu odomaćenih sorti krompira koje se uzgajaju u Srbiji i danas zauzima 58% od ukupno zasađenih površina pod krompirom. Odlikuje je visoka stabilnost naročito u manje intenzivnim gajenjima. Prinosi su standardni, ali sa relativno niskim učešćem tržišnih krtola. Otpornost na bolesti je relativno visoka, pa uz solidan kvalitet ova sorta predstavlja nezamenljivu sortu krompira za naše uslove i nivo proizvodnje.



Razaranje uzoraka krompira mikrotalasnom kiselim digestijom [7-10]

Najveći broj analitičkih metoda za određivanje teških metala zahteva digestiju (razaranje) rastvorenih uzoraka. Mokra digestija (digestija mokrim putem) je metoda za prevođenje komponenata iz kompleksnog matriksa u jednostavne hemijske forme. Za digestiju se najčešće koriste kombinacije oksidujućih agenasa (HNO_3 , topla H_2SO_4 , topla HClO_4) i neoksidujućih kiselina (HCl , HF , H_3PO_4 , razblažena H_2SO_4 , razblažena HClO_4).

Azotna kiselina je najopštiji oksidujući agens koji se koristi, saglasno sledećoj jednačini:



Pod atmosferskim pritiskom temperatura ključanja HNO_3 je veoma niska, međutim, njena oksidaciona svojstva se povećavaju sa reakcionom temperaturom. Zbog toga mikrotalasi zahtevaju pritisak od 25 bara (2,5 MPa) i temperaturu od 225°C.

Radi pripreme za razaranje u mikrotalasnoj pećnici, uzorci krompira su prvo dobro oprani, najpre sa običnom a zatim i sa destilovanom vodom, iseckani, samleveni u laboratorijskom mlinu, a zatim je izmereno 500 g od svakog uzorka na laboratorijskoj analitičkoj vagi Metler AE 260 Delta Range.

Nakon merenja, uzorci su prebačeni u specijalne posude za digestiju u mikrotalasnoj pećnici (*engl. digestion bomb*), izrađene od PTFE (politetrafluoroetilena), dodato 3,5 cm³ koncentrovane HNO_3 i 0,8 cm³ vodonik-peroksida i prebačeno u mikrotalasnu pećnicu CEM Corporation (Matthews, North Carolina, USA) MDS 2100 Microwave Digestion System.

Uzorci su u mikrotalasnoj pećnici razarani oko 28 minuta a nakon razaranja hlađeni najmanje 15 minuta. Razoreni uzorci pažljivo su preneti u volumetrijske flašice od 50 cm³ koje su, nakon hlađenja, dopunjene destilovanom vodom.

Određivanja teških metala atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS)

Atomsko apsorpciona spektrometrija (AAS) je metoda spektrohemijske analize koja se zasniva na selektivnoj rezonantnoj apsorpciji atoma za sopstvene rezonantne spektralne linije. Različiti atomi apsorbuju zračenje na određenim rezonantnim talasnim dužinama karakterističnim za svaki element posebno. Za apsorpciju zračenja osnovni nivo atoma treba da je dovoljno zaposednut, tj. da se veliki broj atoma nalazi u svom osnovnom stanju [11].

AAS je moderna metoda koja je našla široku primenu u mnogim područjima, a njena najvažnija primena je u analizi biološkog materijala, u kliničkoj, biohemijskoj i agrohemijskoj analizi [12]. Uzorci su često u tečnom stanju, tako da se mogu analizirati direktno nakon rastvaranja. Mineralizacija, koja je često dosta težak proces može se na taj način izbeći.

Princip rada AAS

1. Izabrati određenu talasnu dužinu, tj. talasnu dužinu na kojoj supstanca, čija se koncentracija određuje, ima maksimum apsorpcije,
2. Doterati tehničku nulu aparata,
3. Koristeći blank-slepu probu (sadrži sve komponente rastvora kao i uzorak, sem supstance čija se koncentracija određuje) doterati spektrofotometar tako da apsorpcija blanka bude jednaka nuli (transmisija 100%),
4. U tako doteranom spektrofotometru, zameniti blank probu sa uzorkom i očitati vrednost apsorpcije,
5. Na kraju se konstruiše standardna kriva - zavisnost absorbance od koncentracije u skladu sa Lambert-Beer-ovim zakonom.

Sva ispitivanja izvršena su na Atomskom apsorpcionom spektrofotometru – plamenom, SpectrAA 220FS, Sample preparation Sistem SPS 5, PC AT 486 Varian, Australija, a rezultati su iskazani u mg/kg (ppm).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala u uzorcima krompira uzetih sa različitih lokaliteta Braničevskog okruga prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati određivanja sadržaja teških metala u krompiru (u ppm)

Uzorak	<i>m</i> (pre sušenja) (u g)	% vlage	<i>m</i> (posle sušenja) (u g)	Cd	Cr	Pb	Ni
1	0,7810	73,05	0,2105	0,59	1,54	4,28	-
2	0,5337	71,52	0,1520	0,99	2,96	1,81	-
3	0,5145	69,71	0,1558	0,64	2,09	3,05	-
4	0,5503	50,92	0,2701	0,46	1,02	0,28	-
5	0,5412	52,55	0,2568	0,58	0,97	-	-
6	0,5101	82,24	0,2808	0,36	1,24	0,09	-
7	0,5640	78,77	0,3023	0,41	1,41	0,58	-
8	0,5217	56,05	0,2293	0,65	0,98	0,55	-
9	0,5538	82,02	0,2699	0,37	0,46	1,11	-
10	0,5024	67,52	0,1632	0,61	2,30	1,07	-
11	0,5174	80,91	0,2531	0,49	1,18	0,69	-
12	0,5063	65,16	0,1764	0,71	3,68	3,96	-
MDK*	-	-	-	0,05	-	1	-

* Maksimalno dozvoljene količine (MDK) teških metala u krompiru u ppm [13-15].

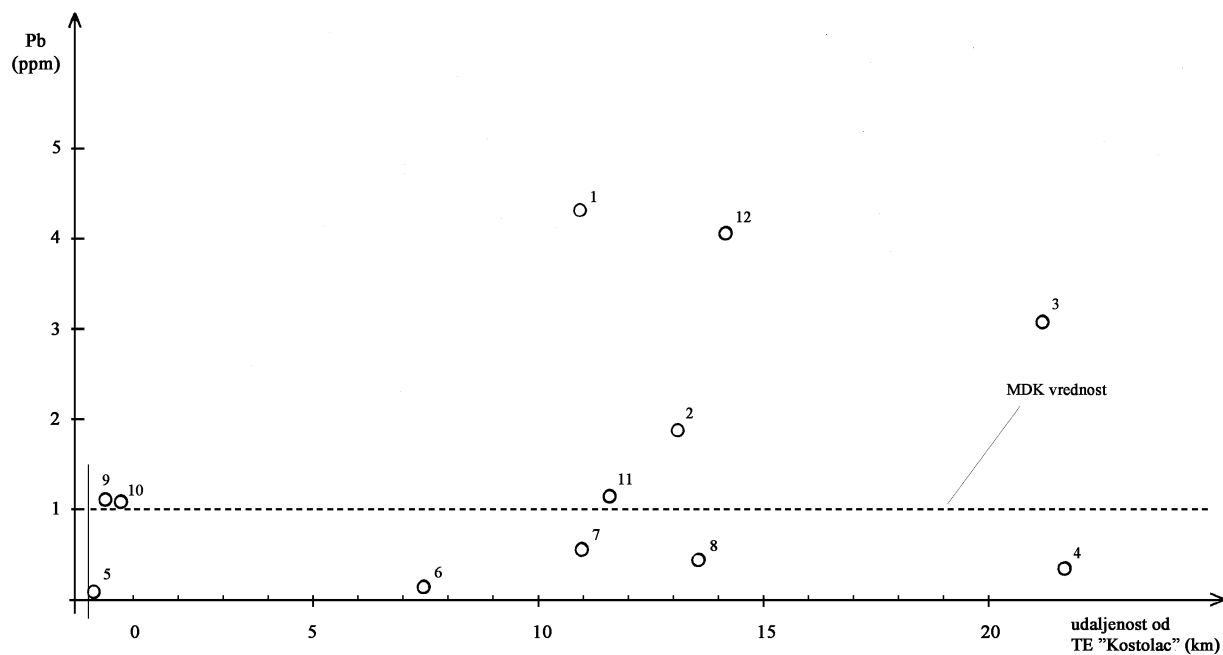
Na osnovu rezultata, prikazanih u Tabeli 1. može se zaključiti da blizina TE „Kostolac” ne utiče na povišenje sadržaja teških metala u krompiru, jer uzorci koji se nalaze u neposrednoj blizini termoelektrane (uzorci 9 i 10) su, po sadržaju olova, sa samoj dozvoljenoj granici (1,11 i 1,07 ppm, respektivno), dok se u uzorku 5 olovo nalazi ispod granice detekcije. krompir koji je uzgajan na relativno velikoj udaljenosti od TE „Kostolac” (preko 5 km, pa čak i preko 20 km od termoelektrane) (uzorak 1 (iz samog grada Požarevca), 3 i 12) sadrže više od 3 ppm olova. Najviše olova sadrži krompir koji raste u samom gradu Požarevcu (čak 4,28 ppm, odnosno više od 4 puta od vrednosti dozvoljene Zakonom).

Što se tiče kadmijuma, svi uzorci premašuju MDK vrednost od 7 do čak 20 puta. Kadmijuma najviše ima u uzorku krompira koji je uzgajan na rastojanju 12-15 km od TE „Kostolac” (uzorak 2).

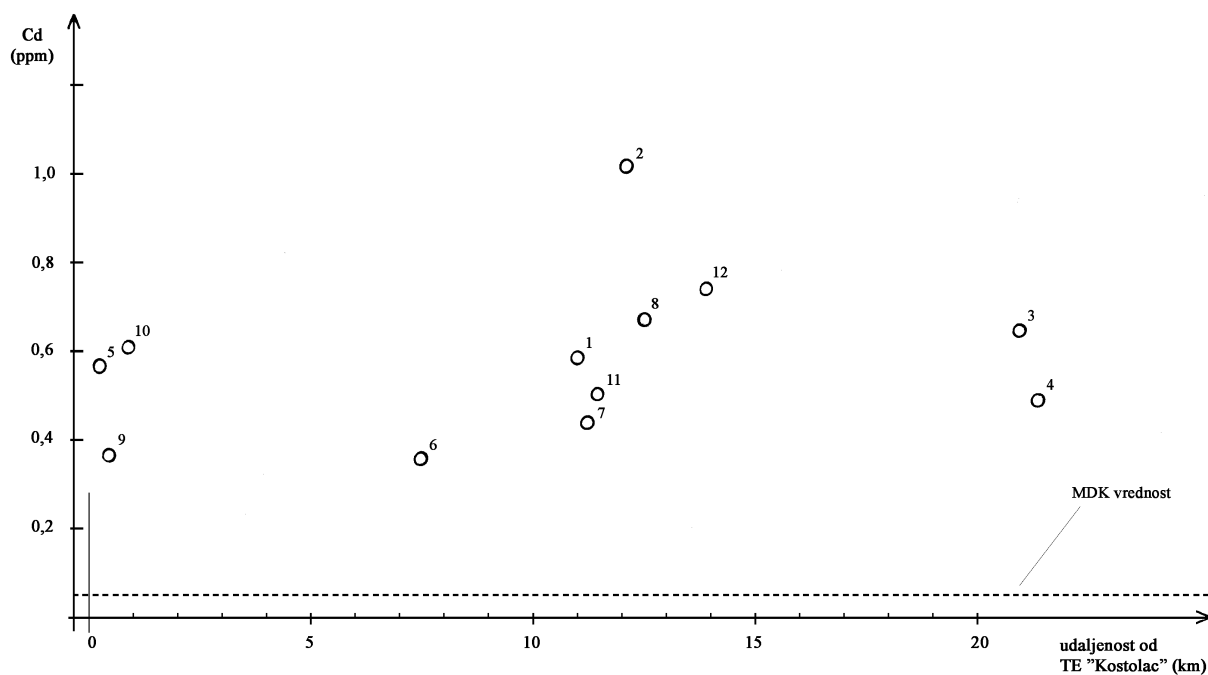
Hrom i nikel nisu predviđeni Zakonom da se nalaze u uzorcima, a ispitivanjem je utvrđeno da svi uzorci krompira sadrže hrom (ukupni) i da se hrom najviše nalazi u uzorku koji je na relativno veliko udaljenosti od TE „Kostolac” (uzorak 12).

Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo nikla.

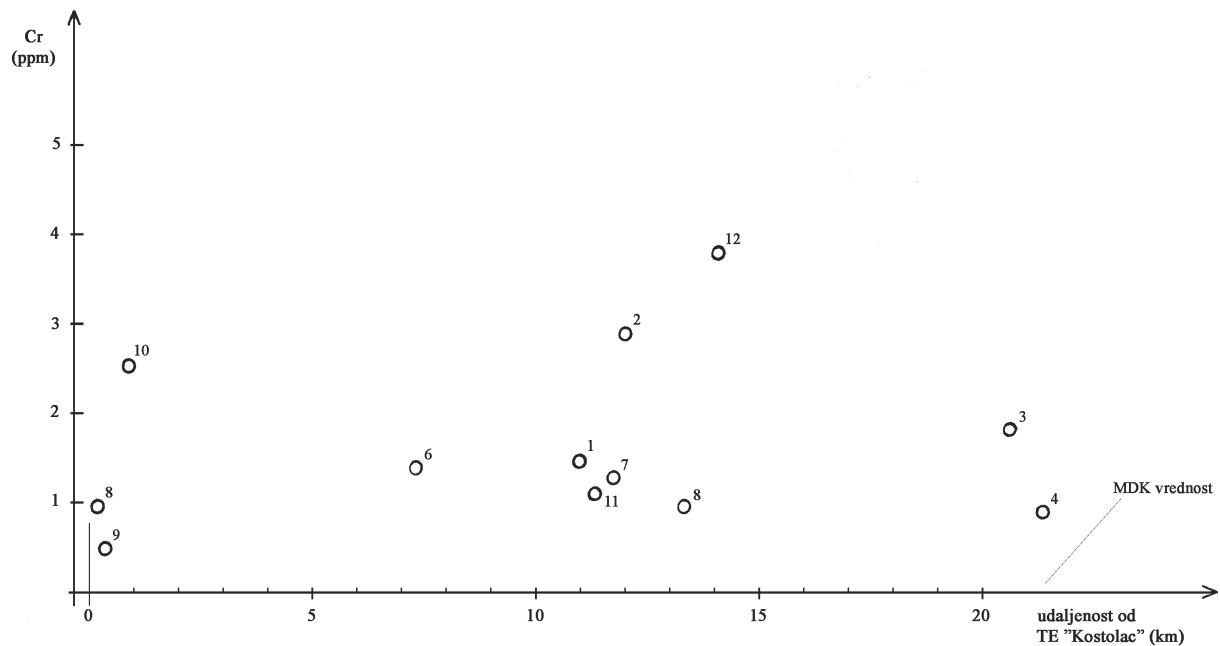
Distribucija teških metala (olovom, kadmijumom i hromom) u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac” prikazana je na slikama 4-6.



Slika 4. Sadržaj olova u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac”



Slika 5. Sadržaj kadmijuma u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac”

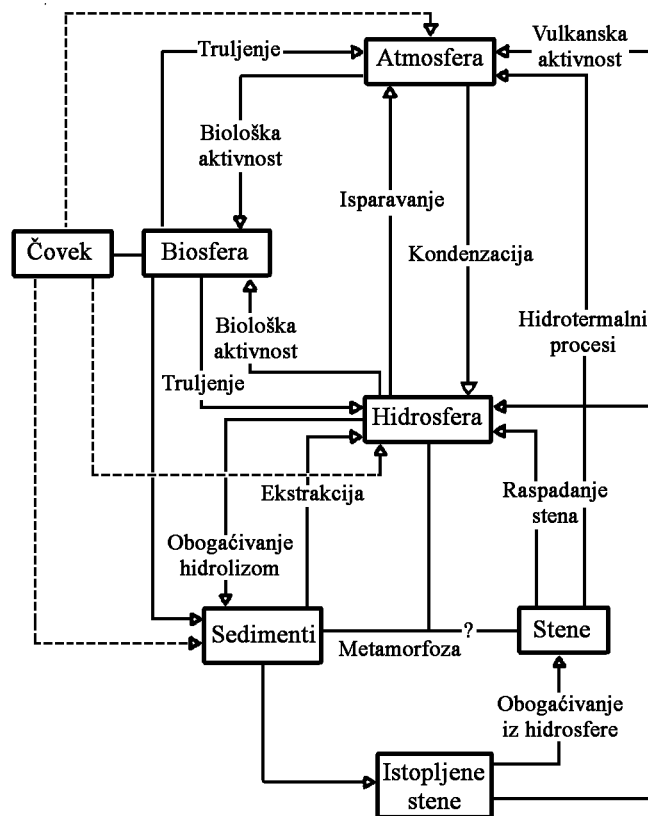


Slika 6. Sadržaj hroma (ukupnog) u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac”

Sa slike 3 može se videti da udaljenost lokaliteta na kojima je uzgajan krompir nema značaja na sadržaj olova u krompiru. Uzorci krompira koji se nalaze u neposrednoj blizini TE „Kostolac” sadržali su uglavnom dozvoljenu količinu olova (≈ 1 ppm). Kontaminiranost krompira olovom rasla je sa udaljenošću od TE „Kostolac”, ali nije zapažena odgovarajuća pravilnost.

Izvor olova može biti i olovo koje se nalazi u izduvnim gasovima motora sa unutrašnjim sagorevanjem [16], budući da je najveći sadržaj olova zabeležen u uzorku krompira koji je uzgajan u samom Požarevcu (uzorak 1 – 4,28 ppm). Olovo u vazduhu, očim čovekove aktivnosti, rezultat je i biogeochemijskog ciklusa olova, što je prikazano na slici 7 [17].

Distribucija kadmijuma u krompiru, u zavisnosti od udaljenosti od TE „Kostolac” (slika 5) takođe ukazuje na relativnu ujednačenost kadmijuma u krompiru, ali i da je najkritičnija oblast 10-15 km na udaljenosti od termoelektrane, a da je najviša vrednost zabeležena u uzorku 2 (≈ 1 ppm Cd). Dobijeni podaci ukazuju da je cela regija kontaminirana kadmijumom. Ali, nije jedini izvor kadmijuma u zemljištu i biljnim kulturama upotreba fosfornih đubriva, već se kadmijum može unositi i zaoravanjem žetvenih ostataka ili stajnjakom [18]. Kadmijum, prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje rada (*The International Agency for Research on Cancer – IARC*), spada u grupu 1 izazivača zloćudnih oboljenja (= poznati kancerogen). Prema tome, unos kadmijuma treba da bude što manji. Sem toga, kadmijum je opštetoksičan jer izaziva poremećaje na većini organa.

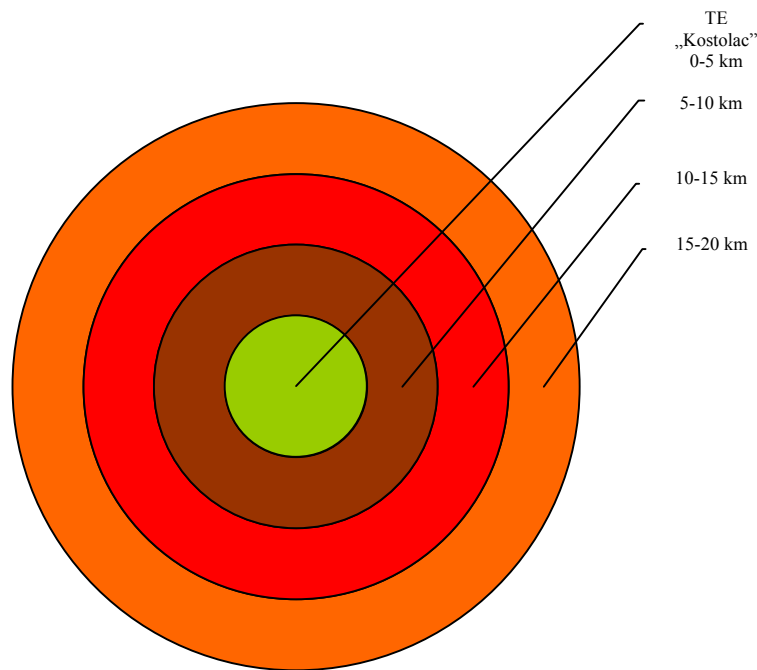


Slika 7. Biogeohemijski ciklus olova u prirodi povezan sa najvažnijim čovekovim aktivnostima

Distribucija hroma (ukupnog) u krompiru u zavisnosti od udaljenosti od TE „Kostolac” (slika 6) ukazuje na kontaminiranost krompira hromom. Hrom u krompiru je posledica prisustva hroma u zemljištu u koje dospeva najčešće antropogenim putem: iz poljoprivrednih materijala, atmosferskim depozitom, muljevima i dr. I u slučaju hroma potvrđena je kontaminiranost zone 10-15 km udaljenosti od TE „Kostolac”.

Kako se primenom AAS određuje samo ukupni hrom, nije utvrđeno da li je dominantnija forma hroma Cr(III) (koji je nerastvorljiv i manje pokretan u oksidima i hidroksidima) ili Cr(VI) koji je mnogo toksičniji za biljke od Cr(III).

Na osnovu dobijenih rezultata, s obzirom da su uzorci uzimani u zonama oko TE „Kostolac” i samo u odnosu na njenu udaljenost, može se uočiti zona najveće kontaminiranosti krompira teškim metalima, što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Kontaminirane zone oko TE „Kostolac”

Sa slike 8. uočava se da se u zoni 5-10 km od TE „Kostolac” najviše nalazi olovo, dok se zona sa najvećim sadržajem teških metala nalazi na udaljenosti od 10-15 km od TE „Kostolac”. Mogući uzrok je taj da se u tom pojasu nalazi najveća površina poljoprivrednog zemljišta koja koristi i najviše mineralnog đubriva ili na toj udaljenosti dolazi do deponovanja čestica iz vazduha (atmosferski depozit).

Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je na ovim zemljištima korišćena velika količina đubriva, ali da se posebno po kontaminiranosti izdvaja uzorak 12, koji je uzorkovan sa područja Ostrva, a koji je uzgajan na udaljenosti 5-10 km od TE „Kostolac”.

U Tabeli 2. prikazane su kritične koncentracije predviđene za biljke koje se koriste u različite svrhe.

Na osnovu dobijenih podataka za sadržaj teških metala u krompiru može se zaključiti da, zbog sadržaja $Cd > 0,15$ ppm, koliko je dozvoljeno Zakonom nijedan uzorak krompira nije za ljudsku ali ni za stočnu ishranu, a zbog sadržaja $Pb > 1$ ppm, uzorci 1, 2, 3 i 12 i zbog olova se ne smeju koristiti za ishranu ljudi, već samo za ishranu stoke.

Tabela 2. Kritične koncentracije teških metala predviđene za biljke koje se koriste u različite svrhe (ppm suve materije)

Metal	Korišćenje biljke		
	Za ljudsku ishranu	Za ishranu stoke	Za industrijsku upotrebu
Cd	< 0,15	< 0,5	> 0,5
Zn	< 50	< 100	> 100
Pb	< 1,0	< 10	> 10
Cu	< 20	25-50*	> 30
Ni	< 10	< 50	> 50
Cr	< 5	-	-

* Veće vrednosti su prihvatljive u izuzetnim slučajevima i u ograničenom obimu

4. ZAKLJUČAK

Mikrotalasna tehnika predstavlja veoma efikasno sredstvo u rukama hemičara i inženjera u obavljanju zadataka sa kojima se sreću u laboratoriji i industriji. Mikrotalasna tehnika nalazi sve veću primenu u organskoj hemiji i organskoj hemijskoj tehnologiji pre svega zbog značajno kraćeg vremena trajanja reakcija i jednostavnosti pripreme uzoraka, u odnosu na konvencionalne analitičke metode.

Na osnovu rezultata može se zaključiti da uzorci krompira 1, 2, 3 i 12 sadrže više od 1 ppm olova, a da najviše Pb sadrže uzorci 11 i 12 (oko 4 ppm, odnosno čak 4 puta više od dozvoljene MDK vrednosti). Uzorci 9 i 10 su na samoj granici MDK vrednosti (≈ 1 ppm).

Što se tiče kadmijuma, svi uzorci premašuju MDK vrednost od 7 do čak 20 puta. Kadmijuma najviše ima u drugom uzorku.

Hrom i nikel nisu predviđeni Zakonom da se nalaze u uzorcima, a ispitivanjem je utvrđeno da svi uzorci krompira sadrže hrom (ukupni) i da se hrom najviše nalazi u uzorku 12.

Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo nikla.

Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je na ovim zemljištima korišćena velika količina đubriva, ali da se posebno po kontaminiranosti izdvaja uzorak 12, koji je uzorkovan sa područja Ostrva.

Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je zemljište, ali i povećana upotreba fosfatnih đubriva, glavni izvor teških metala u prehrambenim proizvodima, a da blizina termoelektrane ne utiče na povećani sadržaj teških metala. Blizina termoelektrane ima uticaj na sadržaj kalijuma. Udaljenost od termoelektrane, ali i gradskih sredina, doprinosi smanjenju sadržaja olova u krompiru.

Acknowledgement

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (Projekat III 43009).

LITERATURA

- [1] P. Lindstrom, J. Tiemez, B. Wathez, J. Westman, "Microwave Assisted Organic Synthesis a Review", *Tetrahedron*, **27** (2001) pp. 9225-9283.
- [2] B. Wathey, J. Tirney, P. Lindstrom, J. Westman, "The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery", *Drug Discovery Today*, **7**(6) (2002) pp. 373-380.
- [3] D. Mijin, S. D. Petrović, „Primena mikrotalasne tehnike u Organskoj hemiji i Organskoj hemijskoj tehnologiji”, *Hemijska industrija*, **59**(9-10) (2005) s. 224-229.
- [4] P. J. Walter, S. Chaik, H. M. Kinston, "Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparations and Applications", H.M.Kingston and S.J.Haswell (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, pp. 55-222.
- [5] L. Jassie, R. Savesz, T. Kierstead, E. Hasty, S. Matz, "Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparations and Applications", H.M.Kingston and S.J.Haswell (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, pp. 569-611.
- [6] W. G. Engelhart, "Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparations and Applications", H.M. Kingston and S.J. Haswell (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, pp. 613-638.
- [7] EPA Method 3051: "Microwave assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils". <http://nexus.chemistry.duq.edu/dir/3051method.html>
- [8] H. M. Kingston, S. J. Haswell, "Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", American Chemical Society, Washington, D.C., 1997.
- [9] K. E. Levine, J. D. Batchelor, C. B. Rhoades, B. T. Jones, "Evaluation of a high-pressure, high-temperature microwave digestion system", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999) pp. 49-59.
- [10] C. B. Rhoades Jr., "Clean Laboratory Chemistry for the Microwave-assisted Digestion of Botanical Samples", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** (1996) pp. 751-757.
- [11] B. Welz, "Atomic Absorption Spectrometry", Second, Completely Revised Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
- [12] M. B. Rajković, „Hemijske metode analize”, autorizovana skripta, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2010.
- [13] Službeni list SRJ (1992): „Dozvoljene količine metala, nemetala i nekih specifičnih kontaminenata u namirnicama izražene u mg/kg odn. mg/l”, Broj 5, od 15. maja 1992, s. 83-85.

- [14] M. B. Rajković, L. Perić, D. Kovačević, "Quality of Potatoes Grown in Various Regions of Serbia as Influenced by Heavy Metal and Pesticide Residues Concentrations", *Journal of Agricultural Sciences*, 47(2) (2002) pp. 161-177.
- [15] S. Milojković, „Ispitivanje uticaja Termoelektrane „Kostolac” na kvalitet krompira Braničevskog okruga”, diplomski rad, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2010.
- [16] V. Miletić, B. Blagojević, M. B. Rajković, A. Đorđević, M. Stojanović, „Ispitivanje uticaja koncentracije olova u vazduhu, modelom MLuS-82, na kvalitet životne sredine”, *Journal of Engineering & Processing Management*, 2011. (in press)
- [17] J. Đuković, V. Bojanić, „Aerozagadenje”, D.P. Institut zaštite i ekologije, Banja Luka i Mrlješ, D.O.O., Beograd, Banja Luka, s. 58-70.
- [18] „Teški metali u životnoj sredini”, R. Kastori (Ed.), Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997.

THE USAGE OF MICROWAVE TECHNIQUE TO DESTROY POTATO SAMPLES IN ORDER TO DETERMINE HEAVY METALS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROFOTOMETRY

M. B. Rajković¹, I. D. Sredović¹, S. R. Milojković¹, D. V. Tošković², D. D. Stanojević²
rajmi@agrif.bg.ac.rs

¹ Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, BiH

Abstract

Preparation of samples by microwave technique consists of large number of phases, from taking samples till receiving homogeneous solution for instrumental analysis. Samples preparation can include combination of drying, wetting, extraction, digestion, analytic separation and solvent removing. The analysis of content of heavy metals in potato from Braničevo Region by the usage of atomic absorption spectrophotometry (AAS) showed that certain samples of potato contain more than 1ppm of lead, and that certain samples contain amount of lead which is even 4 times higher than allowed MDK value. As for cadmium, all samples contains amount which is 7 to even 20 times higher than allowed MDK value. Chrome and nickel are not allowed by Law to be in products for human diet, and by this analysis it is determined that these samples contain chrome (total). In none of these samples was determined the presence of nickel. Received results of the analysis showed that large amounts of chemical (mineral) fertilizers were used at these soils. According to received results it can be concluded that the soil as well as increased usage of phosphate fertilizers are main cause for the presence of heavy metals in potato.

Key words: *microwave acid digestion, potato, heavy metals, atomic absorption spectrophotometry (AAS)*