



# UTJECAJ POLJOPRIVREDE NA KAKVOĆU HRANE U POGRANIČNOME PODRUČJU





# UTJECAJ POLJOPRIVREDE NA KAKVOĆU HRANE U POGRANIČNOME PODRUČJU



Osijek, 2015.

---

Urednik

prof. dr. sc. Zdenko Lončarić

Autori

prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
Andrea Gross Bošković, dipl. ing. preh. teh., Hrvatska agencija za hranu, Osijek  
prof. dr. sc. Nada Parađiković, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
prof. dr. sc. Vlatka Rozman, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
doc. dr. sc. Zlata Kralik, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
izv. prof. dr. sc. Renata Baličević, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
doc. dr. sc. Vojislava Bursić, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Novom Sadu  
dr. sc. Sanja Miloš, Hrvatska agencija za hranu, Osijek

Recenzenti

prof. dr. sc. Goran Kušec, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
prof. dr. sc. Zdravko Matotan, Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Mostar  
prof. dr. sc. Mirjana Brmež, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku  
izv. prof. dr. sc. Domagoj Rastija, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku

Lektorica

dr. sc. Vedrana Živković Zebec

Izdavač:

Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Kralja Petra Svačića 1d, HR-31000 Osijek, Hrvatska

Dizajn i tisak: Grafika d. o. o. Osijek, 2015.

Naklada: 250 komada

ISBN: 978-953-7871-46-8

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 140203081.

Izdavanje ovoga priručnika odobrio je Senat Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, odlukom broj 24/2015 u srpnju 2015.

---

# Kazalo

Predgovor .....	5
1. SUSTAV KONTROLE SIGURNOSTI I KAKVOĆE HRANE U REPUBLICI HRVATSKOJ.....	8
1.1. Sustav sigurnosti hrane u RH .....	9
1.2. Opasnosti vezane uz hranu.....	10
1.3. Europski sustavi kontrole prilikom proizvodnje hrane .....	11
GlobalGAP – Dobra poljoprivredna praksa .....	11
HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point).....	12
ISO 22000:2005 .....	12
1.4. Kvaliteta hrane .....	13
1.5. Zaključak .....	14
Literatura.....	14
2. ESENCIJALNI I ŠTETNI TEŠKI METALI OD POLJA DO STOLA .....	16
2.1. Podrijetlo teških metala u tlu.....	17
2.2. Antropogeni unos teških metala u ekosustav .....	18
Atmosferska depozicija teških metala.....	18
Utjecaj poljoprivrede na unos teških metala u tlo.....	20
2.3. Koncentracije teških metala u poljoprivrednim tlima.....	26
Raspoloživost teških metala u poljoprivrednim tlima.....	28
Utjecaj kalcizacije na raspoloživost teških metala .....	29
2.4. Transfer teških metala u prehrambeni lanac .....	30
2.5. Koncentracije teških metala u tlima pograničnoga područja.....	31
2.6. Zaključak .....	45
Literatura.....	46
3. ANTIOKSIDATIVNA SVOJSTVA POVRĆA.....	50
3.1. Češnjak ( <i>Allium sativum</i> L.).....	51
Ukupne koncentracije teških metala u tlu (mg/kg).....	52
Raspoložive koncentracije teških metala u tlu u mg/kg	
ekstrahirane s EDTA .....	52
Osnovne analize biljne tvari češnjaka .....	52
Koncentracije esencijalnih i toksičnih teških metala (mg/kg).....	53
Antioksidacijska aktivnost.....	55
Antioksidativni status sorte češnjaka Slavonski ozimi .....	55
Rezultati provedenih istraživanja .....	55
3.2. Paprika ( <i>Capsicum annuum</i> L.).....	58
3.3. Batat ( <i>Ipomea batatas</i> L.) .....	62
3.4. Tikva ( <i>Cucurbita pepo</i> L. var. <i>oleifera</i> ).....	62
3.5. Divlji luk ( <i>Allium ursinum</i> L.) .....	63



3.6. Bijeli šampinjon ( <i>Agaricus bisporus</i> ).....	64
3.7. Rajčica ( <i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.).....	64
3.8. Paprika ( <i>Capsicum annuum</i> L. var. <i>microcarpum</i> ).....	64
3.9. Kukuruz šećerac ( <i>Zea mays</i> ssp. <i>saccharata</i> ).....	64
3.10. Grah ( <i>Phaseolus vulgaris</i> ).....	65
3.11. Kelj pupčar ( <i>Brassica oleracea</i> var. <i>gemmifera</i> ).....	65
Literatura.....	65
4. ZAŠTITA USKLADIŠTENIH PROIZVODA I KAKVOĆA HRANE .....	70
4.1. Prepoznavanje kontaminacije proizvoda štetnim kukcima i grinjama na osnovi simptoma štete.....	71
4.2. Prepoznavanje kontaminacije proizvoda glodavcima .....	74
4.3. Mjere suzbijanja štetnika uskladištenih proizvoda i hrane .....	75
Fizikalne mjere.....	76
Biološke mjere .....	77
Kemijske mjere .....	78
Literatura.....	79
5. TEHNOLOGIJE OBOGAĆIVANJA ANIMALNIH PROIZVODA .....	80
5.1. UVOD .....	80
5.2. Funkcionalni sastojci peradskih proizvoda.....	82
5.3. Obogaćivanje jaja funkcionalnim sastojcima .....	84
5.4. Obogaćivanje mesa peradi funkcionalnim sastojcima .....	89
5.5. Zaključak.....	91
Literatura.....	91
6. UTJECAJ PESTICIDA NA KAKVOĆU HRANE.....	96
6.1. Uvod .....	96
6.2. Utvrđivanje ostataka pesticida u hrani .....	98
QuEChERS metoda.....	100
Parametri validacije .....	100
Specifičnost i selektivnost.....	101
Linearnost i kalibracijska funkcija .....	101
Točnost metode .....	102
Preciznost metode.....	102
Limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ).....	102
Priprema osnovne otopine .....	103
Prinos ekstrakcije.....	103
Limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ).....	103
Ekstrakcija pesticida.....	104
6.3. Rezultati analize uzoraka biljnog materijala.....	104
6.4. Zaključak.....	106
Literatura.....	107



## Predgovor

Priručnik *Utjecaj poljoprivrede na kakvoću hrane u pograničnome području* interdisciplinarni je prikaz utjecaja poljoprivrednih tehnologija na kakvoću hrane u okviru IPA projekta *Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani (Agriculture Contribution Towards Clean Environment and Healthy Food)*.

U priručniku je u šest dijelova prikazan sustav kontrole kakvoće hrane u Republici Hrvatskoj, stauts esencijalnih i štetnih teških metala u tlima Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije, antioksidativna svojstva povrća, zaštita uskladištenih proizvoda od štetočina, tehnologija obogaćivanja animalnih proizvoda i utjecaj pesticida na kakvoću hrane.

U prvom je poglavlju čitatelju prikazana zakonska osnova sigurnosti hrane u Republici Hrvatskoj i uloga Hrvatske agencije za hranu u povezivanju institucija koje se bave zdravstvenom ispravnošću hrane. Krajnji je cilj povezana i standardizirana kontrola hrane po načelima analize rizika.

Teški metali s aspekta neophodnosti, korisnosti ili štetnosti u agroekosustavu analizirani su u drugom poglavlju. Radi jednostavnijeg razumijevanja utjecaja čovjeka na prisutnost teških metala u prehrambenom lancu, analizirano je podrijetlo teških metala u tlu, antropogeni unos u ekosustav, atmosferska depozicija i utjecaj poljoprivrede na



unos teških metala u tlo. U drugom su dijelu ovog poglavlja u kratkim crtama prikazane koncentracije teških metala u tlima Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Namjera je autora upoznati čitatelje s vrlo povoljnim svojstvima slavonskih, baranjskih i srijemskih tala koja sadrže vrlo niske koncentracije najtoksičnijih teških metala Cd, Pb i Hg. Autori također žele ukazati na vrlo niske koncentracije Se u tlima koje značajno utječu na nedovoljnu koncentraciju Se u hrani biljnog podrijetla.

U trećem su poglavlju analizirana antioksidativna svojstva povrća, njihov značaj i potencijal u očuvanju zdravlja ljudi. Posebna je pozornost posvećena značaju češnjaka i paprike, ali su također pružene osnovne informacije o antioksidativnim svojstvima batata, tikve, divljeg luka, bijelog šampinjona, rajčice, kukuruza šećerca, graha i kelja pupčara.

Četvrto je poglavlje posvećeno sažetom upoznavanju čitatelja s utjecajem zaštite uskladištenih proizvoda na kakvoću hrane. Poglavlje sadrži opise osnovnog prepoznavanja kontaminacije proizvoda štetnim kukcima i grinjama ili glodavcima na temelju vidljivih i skrivenih simptoma. Prikazani su i osnovni aspekti fizikalnih, kemijskih i bioloških mjera suzbijanja štetnika uskladištenih proizvoda i hrane.

Tehnologije obogaćivanja animalnih proizvoda vrlo su značajni suvremeni postupci proizvodnje kvalitetnije hrane animalnog podrijetla. U petom poglavlju sustavno su prikazani funkcionalni sastojci peradskih proizvoda te obogaćivanje jaja i peradskog mesa funkcionalnim sastojcima. Na-



mjera je autora bila educirati čitatelja o značaju i potencijalu peradskih proizvoda u pogledu proizvodnje i konzumiranja funkcionalne hrane, ali i o postignućima u obogaćivanju animalnih proizvoda na hrvatskim prostorima.

Zadnje je poglavlje interpretacija izravnih rezultata istraživanja u okviru IPA projekta *Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani* u području rezidua pesticida u uzorcima povrća (paprika babura, ajvarica, feferon i kupus) i uzorcima zrna pšenice, kukuruza i soje. Autori opisom sustava kontrole ostataka pesticida u hrani i prikazom analitičkih rezultata ukazuju na značaj poštivanja propisanih normi i na pozitivne rezultate u provedenim analizama jer niti je utvrđen rizik za različite potrošačke skupine niti su utvrđena prekoračenja maksimalnih razina ostataka pesticida. Međutim, korisna je dodatna edukacija i dodatna pozornost jer je utvrđena nepravilna primjena pesticida.

Konačno, autori se iskreno nadaju da će ovaj priručnik biti zanimljivo štivo i motivacija poljoprivrednim proizvođačima i svima u Hrvatskoj koji se trude proizvesti i plasirati na tržište kvalitetnu hranu te o tome educirati potrošače u Hrvatskoj.

Urednik

prof. dr. sc. Zdenko Lončarić



Andrea Gross Bošković

# 1. SUSTAV KONTROLE SIGURNOSTI I KAKVOĆE HRANE U REPUBLICI HRVATSKOJ



Sigurnost hrane jedno je od strateških pitanja i u zemljama Europe i u Republici Hrvatskoj. Obzirom na to da hranu svakodnevno unosimo u organizam te da o njoj u velikoj mjeri ovisi naše zdravlje i kvaliteta života, s pravom očekujemo da su prehrambeni proizvodi na tržištu sigurni za konzumaciju. Kako bi sigurnost hrane kroz cijeli lanac „od polja do stola“ bila osigurana, potrebno je definirati odgovornosti te nadležna tijela i mehanizme kontrole.

Novi pristup sigurnosti hrane postavljen je donošenjem europskog Zakona o hrani, odnosno Uredbe (EZ) 178/2002 europskog parlamenta i vijeća od 28. siječnja 2002. godine. Pristupanjem Hrvatske Europskoj uniji preuzeta je pravna stečevina Europske unije za područje sigurnosti hrane, obuhvaćena Poglavljem 12. – Sigurnost hrane, veterinarstvo i fitosanitarna politika, a zakonodavni okvir je postavljen donošenjem Zakona o hrani, kojim su preuzete odredbe spomenute Uredbe.

Budući da sigurnost hrane podrazumijeva sigurnu hranu duž cijelog lanca, koji uključuje proizvodnju, preradu, skladištenje i transport te distribuciju i stavljanje na tržište konvencionalnih i tradicionalnih proizvoda, cilj je Zakona osiguranje visoke razine zaštite zdravlja ljudi te interesa potrošača sa svrhom učinkovitog funkcioniranja tržišta.



## 1.1. Sustav sigurnosti hrane u RH

Usklađivanjem zakonodavstva s pravnom stečevinom Europske unije (EU) u području sigurnosti hrane te prilagođavanjem zadanog okvira našim uvjetima i organizaciji sustava, Hrvatska je izgradila učinkovit sustav sigurnosti hrane. Međutim, treba reći da se u Hrvatskoj oduvijek vodila velika briga o kvaliteti i zdravstvenoj ispravnosti hrane te zaštititi zdravlja građana vezano uz bolesti podrijetlom iz hrane. Razlika prijašnjeg i novog sustava sigurnosti, koji je preuzet Zakonom o hrani, je u tome što je prijašnji bio tradicionalan i temeljio se na ispitivanjima gotovog proizvoda, imao je određena ograničenja uz veliki broj analiza gotovog proizvoda, koji su rezultirali skupoćom analitičkih postupaka te retrospektivnosti stanja, a novi koncept temelji se na prediktivnim modelima, odnosno na kontroli tijekom cijelog proizvodnog procesa, te identifikaciji potencijalnih rizika u svakoj fazi proizvodnje i omogućuje ranije reagiranje u slučaju rizika, a samim time bolju i učinkovitiju zaštitu zdravlja potrošača.

Aktualni Zakon o hrani kao nadležno tijelo u području sigurnosti hrane definira Ministarstvo poljoprivrede te Ministarstvo zdravlja prema podjeli nadležnosti.

Na području Europske unije postoje visoki standardi sigurnosti hrane i oni su ujednačeni na cjelokupnom teritoriju pa tako i kod nas. Ujednačenost je jasno propisana i naglašena, a sve s ciljem postizanja slobode kretanja roba i usluga te funkcioniranja

jedinstvenog tržišta Europske unije. Otvaranje tržišta Europske unije treba gledati prije svega kao na pozitivnu stvar iz perspektive potrošača i proizvođača.

Sigurnost hrane nema granica što je vidljivo i iz nedavnih europskih incidenata u području sigurnosti hrane. Svjedoci smo da brzim protokom informacija ono što se dogodi npr. u Njemačkoj, postaje u istom trenutku važno i u Hrvatskoj. Važna je i prijeko potrebna brza razmjena službenih informacija i znanstvenih spoznaja. Kako bi se smanjili rizici od bolesti prenosivih hranom, Svjetska zdravstvena organizacija (World Health Organisation, WHO) i Organizacija za hranu i poljoprivredu pri Ujedinjenim narodima (Food and Agriculture Organization, FAO) preporučile su osnivanje agencija za hranu u zemljama članicama koje bi imale glavnu ulogu u povezivanju institucija koje se bave zdravstvenom ispravnošću hrane i koje bi bile poveznica sa sličnim institucijama u svijetu. Krajnji je cilj povezana i standardizirana kontrola hrane i to po načelima analize rizika uključujući sve faze proizvodnje hrane „od polja do stola“.

Republika Hrvatska prepoznala je potrebu osnivanja nacionalnog tijela za sigurnost hrane i prije ulaska u EU pa je uspostavljanje Hrvatske agencije za hranu zakonski utemeljeno već 2003. godine. Odlukom Hrvatskog Sabora imenovano je Upravno vijeće već 2004. godine, a Agencija je s radom počela 3. siječnja 2005. godine u Osijeku.

## 1.2. Opasnosti vezane uz hranu

Opasnosti koje potječu od hrane, a koje mogu imati izravan utjecaj na ljudsko zdravlje, mogu biti biološkog, kemijskog ili fizikalnog podrijetla. Izvor opasnosti mogu biti određene sirovine ili mogu biti posljedica kontaminacije zbog nepravilnog načina rukovanja, skladištenja ili transporta. Prisutnost kontaminacije može biti slučajna, ali i namjerna, kao u slučajevima prijevare ili bioterorizma. Utjecaj kontaminanata ima značajan negativni ekonomski učinak koji se računa u milijunima dolara (1,2). Kako bi smanjili negativne utjecaje, međunarodne organizacije (FAO, WHO, Codex Alimentarius Komisija i OIE) uključene su u niz aktivnosti koje se odnose na procjenu rizika, razvoj međunarodnih standarda, razvoj i nadogradnju kapaciteta, kao i tehničku pomoć zemljama članicama u svrhu promicanja zdravstvene ispravnosti hrane. Na zahtjev članica, FAO je razvio niz aktivnosti kao što su prikupljanje i razmjena informacija, razvoj suradnje s privatnim sektorom, jačanje tehničkih kapaciteta te pružanje pravne i savjetodavne pomoći. Budući da FAO i WHO pružaju znanstvenu osnovu Codex Alimentarius Komisiji putem neovisnih znanstvenih i stručnih odbora kao što su JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), JMPR (Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues) i JEMRA (Joint FAO/WHO Expert Meeting on Microbiolo-

gical Risk Assessment), razvoj i primjena Codexovog okvira za analizu rizika rezultirali su razumijevanjem potencijalnih negativnih utjecaja hrane na ljudsko zdravlje te uvođenjem preventivnih i kontrolnih mjera.

Kako bi odgovorili na postojeće izazove koji su u prošlom desetljeću bili u porastu, u velikom broju zemalja dolazi do prijelaza s tradicionalnog pristupa na pristup utemeljen na analizi rizika, koji se oslanja na znanstvene činjenice i podatke o bolestima izazvanima hranom te njihovim uzrocima. To osigurava temelje za preventivno djelovanje i uvođenje novih regulatornih okvira i na nacionalnoj i na međunarodnoj razini. Analiza rizika podijeljena je između znanosti i politike sa svrhom njihovog neovisnog i uzajamnog djelovanja zbog dobrobiti cjelokupne zajednice. Codex Alimentarius Komisija definira analizu rizika kroz tri međusobno povezana, odvojena i nezavisna dijela – procjenu rizika, upravljanje rizikom i obaveštavanje o riziku.

### 1.3. Europski sustavi kontrole prilikom proizvodnje hrane

Globalizacija te promjene u načinu i stilu života te promjene u prehrambenim navikama stanovništva doprinijeli su značajnim promjenama u načinu proizvodnje hrane te uključivanju velikog broja subjekata – od poljoprivrednika i primarnih prerađivača, preko industrijske proizvodnje, do načina skladištenja, transporta i stavljanja hrane na tržište. Svaka od spomenutih faza podrazumijeva različite rizike, uvjetovane kontaminacijama od strane okolišnih ili industrijskih kontaminanata te zbog utjecaja ljudskog faktora. Kako bi se rizici lakše kontrolirali, postoje različiti sustavi prilagođeni određenim fazama proizvodnje hrane, a sve u svrhu da svaki od subjekata može učinkovito kontrolirati rizike u svom dijelu lanca prehrane.

#### **GlobalGAP – Dobra poljoprivredna praksa**

GlobalGap namijenjen je svim primarnim proizvođačima. Primjenjiv je na sve vrste farmi (svinje, goveda, perad), na ratarsku proizvodnju, proizvodnju voća i povrća te uzgoj riba.

Osnovni zahtjevi su:

- sigurnost proizvoda
- zaštita okoliša
- sigurnost i zaštita ljudi
- sljedivost proizvoda
- dobrobit životinja.



Na ovaj način podržava se razvoj održive poljoprivrede i društvene zajednice u cjelini. GlobalGAP sustav je proizašao iz zahtjeva europskih trgovaca hranom kako bi bili sigurni u kvalitetu i sigurnost poljoprivrednih proizvoda koji se nalaze na njihovim policama.

### **HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point)**

HACCP sustav je sustav samokontrole koji moraju primjenjivati svi subjekti u poslovanju s hranom (proizvođači hrane, prerađivači, trgovci, ugostitelji, skladištari, distributeri...) sukladno postojećim zakonskim propisima.

Osnovna načela HACCP sustava su:

- provesti analizu opasnosti
- utvrditi kritične kontrolne točke
- utvrditi kritične granice na kritičnim kontrolnim točkama
- utvrditi i provesti učinkovite postupke praćenja na kritičnim kontrolnim točkama
- utvrditi korektivne mjere
- uspostaviti postupke za verifikaciju
- uspostaviti dokumente i evidencije.

Uspostavom sustava samokontrole koji se temelji na HACCP načelima osigurava se kontrola nad procesom, siguran proizvod i sukladnost sa zakonskom regulativom.

### **ISO 22000:2005**

Usljed povećanja osviještenosti potrošača i pojave novih opasnosti vezanih za hranu te pojave raznih modela za osiguranje sigurnosti hrane, ISO organizacija je razvila i objavila niz normi ISO 22000 koje reguliraju upravljanje sustavom sigurnosti hrane. Međunarodna norma ISO 22000:2005 uklopila je načela sustava i koraka primjene analize opasnosti i kritičnih kontrolnih točaka (HACCP) povjerenstva Codex Alimentarius. Struktura norme usklađena je s normama ISO 9001 i ISO 14001. Ova je norma primjenjiva na sve organizacije bez obzira na veličinu i složenost koje su na bilo koji način uključene u lanac proizvodnje hrane i žele primijeniti sustave koji osiguravaju sigurne i kvalitetne proizvode poput proizvođača hrane, ambalaže, opreme, distributera, trgovaca, ali i drugih organizacija koje su posredno uključene u lanac prehrane i sl. Obzirom na važnost sigurnosti i kvalitete hrane, pojedini trgovački lanci razvili su i zahtijevaju od svojih dobavljača standarde poput IFS (International Food Standard) te BRC (British Retail Consortium).

## 1.4. Kvaliteta hrane

Važno je poznavati razliku između sigurnosti hrane (nekada poznate pod nazivom „zdravstvena ispravnost“), na kojoj je naglasak i koja je nužna, i kvalitete koja je dodana vrijednost hrane. Cilj je propisa zaštititi interese potrošača te im pružiti osnovu kojom će biti informirani pri odabiru hrane, kao i sprječavanje prijevara, patvorenja hrane i svih drugih postupaka koji mogu potrošača dovesti u zabludu.

Hrana stavljena na tržište RH mora biti sigurna za zdravlje ljudi i pravilno označena sukladno propisima te mora udovoljavati i drugim propisima koji se odnose na hranu (npr. propis o aditivima u hrani ili propisi o standardima kvalitete).

Standardi kvalitete hrane mogu biti propisani na razini EU-a te su obvezujući za sve države članice iako određene članice mogu propisati i dodatne kriterije za određene kategorije proizvoda, što znači da ne postoje jedinstveni standardi za svu hranu koja se stavlja na tržište.

Pojam kvalitete hrane u osnovi je uvjetovan zahtjevima potrošača koji imaju različite preferencije u odnosu na hranu. Ono što je za nekoga kvalitetno, za drugoga nije i obratno, a sve ovisi o tradiciji, navikama, ali i o kupovnoj moći potrošača. Nemoguće je propisati zahtjeve kvalitete za sve vrste hrane jer se time zapravo onemogućuje razvoj novih proizvoda i uvođenje novih tehnologija u proizvodnju hrane. U svijetu, a time i u EU, prisutan je trend tzv. „dereguliranja“ kvalitete hrane jer se ista prepušta tržištu i zahtjevima potrošača te se za neke proizvode propisuju samo „minimalni ili temeljni zahtjevi“ kojima moraju udovoljavati. Međutim, države članice mogu propisati i nacionalne standarde kvalitete za one vrste hrane koja nije regulirana na razini EU kada je iskazana potreba za definiranjem istih od strane proizvođača i interesnih skupina.

Standardi kvalitete i označavanja uključuju klasifikaciju, kategorizaciju i naziv hrane, fizikalna, kemijska i senzorska svojstva te sastav, vrstu i količinu sirovina, dodataka i drugih tvari koje se upotrebljavaju u proizvodnji i preradi hrane. Ako standardi kvalitete za određenu hranu nisu propisani Direktivama Europske unije niti je iskazana potreba za definiranjem istih na nacionalnoj razini od proizvođača i interesnih skupina, ista se može stavljati na tržište, ali samo pod uvjetom da odgovara propisanim zahtjevima sigurnosti za ljudsko zdravlje i označavanje hrane. To znači da takva hrana mora biti ispravno označena, a iskazani sastav na oznaci proizvoda mora odgovarati sastavu tog proizvoda.

Treba naglasiti da odgovornost za sigurnost i kvalitetu hrane nije samo na državi, nego je podijeljena između više subjekata u prehrambenom lancu, a svaki od njih je od-

govoran za svoj dio te mora svojim postupcima u najvećoj mogućoj mjeri osigurati siguran proizvod za sljedeću kariku u lancu.

## 1.5. Zaključak

Neophodno je usvojiti mjere koje garantiraju da hrana koja nije sigurna za konzumaciju ne bude dostupna tržištu, odnosno da je sustav sposoban odgovoriti na probleme u području sigurnosti hrane. Važno je osigurati dostupnost i korištenje rezultata procjene rizika u svim fazama primarne proizvodnje, prerade, transporta i distribucije, uključujući i hranu za životinje. Slobodno kretanje sigurne i zdravstveno ispravne hrane koja nema štetne posljedice na ljudsko zdravlje osnovna je značajka dobre trgovine hranom i uvelike doprinosi zdravlju i dobrobiti građana te njihovim socijalnim i ekonomskim interesima. Nužno je ujednačiti zahtjeve za sigurnošću i kvalitetom hrane u mjeri u kojoj je to moguće kako se oni ne bi značajno razlikovali u različitim zemaljama članicama EU-a. U tu svrhu usvojene mjere temelje se na analizi rizika koji osigurava primjenu učinkovitih, pravovremenih i ciljanih mjera u svrhu očuvanja zdravlja svih građana. Neophodno je osigurati da potrošači i svi ostali sudionici u sustavu sigurnosti hrane zadrže povjerenje u proces upravljanja rizikom, koji je utemeljen na postojećem dobro strukturiranom zakonodavnom okviru i znanstveno utemeljenoj procjeni rizika, a koji kao konačni cilj ima zaštitu zdravlja i interesa potrošača.

## Literatura

1. Aven, T., Guikema, S. (2011.): Whose uncertainty assessments (probability distributions) does a risk assessment report: the analysts' or the experts'?. *Reliability Engineering and System Safety*; 96: 1257–1262.
2. Bassett, J., Nauta, M., Lindqvist, R., , Zwietering, M. (2012): Tools for Microbiological Risk Assessment; ILSI Europe Risk Analysis in Food Microbiology Task Force, Report.
3. Babić, I., Đugum, J. i sur. (2014.): Uvod u sigurnost hrane: Analiza rizika - procjena rizika, upravljanje rizikom i obavješćivanje o riziku; Inštitut za sanitarno inženjstvo, Ljubljana (SLO), 2014: 59-71
4. CAC/GL 63 (2007.): Principles and guidelines for the conduct of microbiological risk management (MRM)
5. FAO/WHO (2006.): Food safety risk assessment; A guide for national food safety authority, <http://www.fao.org/docrep/012/a0822e/a0822e.pdf>

6. FAO/WHO (2007.): Working Principles for Risk Analysis for Food Safety for Application by Governments; First Edition;, <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a1550t/a1550t00.pdf>
7. FAO/WHO (2009.): Codex Alimentarius Commission – Procedural Manual Twelfth Edition; Definitions of risk analysis terms related to food safety, <http://www.fao.org/docrep/005/Y2200E/y2200e07.htm#fn4>
8. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine (US) (1998.): Dietary Reference Intakes: A Risk Assessment Model for Establishing Upper Intake Levels for Nutrients; Washington (DC): National Academies Press (US).
9. Gross-Bošković, A., Hengl, B., Miloš, S., Stražanac D., Knežević, D. (2014.): Procjena rizika kao dio modernog okvira sustava sigurnosti hrane u RH, Zbornik radova, 49. hrvatski i 9. međunarodni simpozij agronoma, Dubrovnik. Hrvatska. 1-6.
10. Lammerding, A.M., Fazil, A. (2000.): Hazard identification and exposure assessment for microbial food safety risk assessment. *International Journal of Food Microbiology*, 58: 147–157.
11. Narodne novine (2013.): Zakon o hrani. Narodne novine 81/13, 14/14.
12. North D.W. (1995.): Limitations, definitions, principles and methods of risk analysis. *Rev. sci. tech. Off int. Epiz.* 14 (4): 913-923
13. Njari, B., Kozačinski, L., Gross-Bošković, A., (2012.): Sigurnost hrane i rizici. 5. Hrvatski veterinarski kongres, Harapin I (ed), 31-39, Tuheljske toplice, Hrvatska: Hrvatska veterinarska komora i Veterinarski fakultet u Zagrebu.
14. Regulation (EC) No 178/2002 of the European Parliament and of the Council of the 28 January 2002 laying down the principles and requirements of food law, establishing the European Food Safety Authority and laying down procedures in matter of food safety
15. Romero-Barríos, P., Hempen, M., Messens, W., Stella, P., Hugas, M. (2013.): Quantitative microbiological risk assessment (QMRA) of food-borne zoonoses. *Food Control*, 29: 343-349



Zdenko Lončarić

## 2. ESENCIJALNI I ŠTETNI TEŠKI METALI OD POLJA DO STOLA



Izraz „teški metali” tijekom proteklih nekoliko desetljeća vrlo se često koristi za grupu metala i polumetala (metaloida) koji se dovode u vezu s kontaminacijom i potencijalnim toksičnim učinkom (Duffus, 2003.). Elemente koji pripadaju grupi „teških metala” različiti su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće, od gustoće iznad  $3,5 \text{ g/cm}^3$  (Falbe i Regitz, 1996.), najčešće iznad  $5 \text{ g/cm}^3$ , zatim iznad  $6 \text{ g/cm}^3$  (Thornton, 1995.) ili čak iznad  $7 \text{ g/cm}^3$  (Bjerum, 1936., cit. po Duffus, 2003.). U literaturi u Republici Hrvatskoj najčešće se kao granica navodi  $5 \text{ g/cm}^3$ , te tako u grupu „teških metala” ne spada titan (Ti), ali ni aluminij (Al), koji je značajan s aspekta fitotoksičnosti. Duffus (2003.) također navodi i definicije grupe „teških metala” kao elemente čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40 te elemente čiji je atomski broj veći od 20. Zanimljivo je da sve navedene definicije uključuju elemente bitno različitih bioloških i ekoloških važnosti, posebice s aspekta neophodnosti, korisnosti i toksičnosti, kako za biljne, tako i za životinjske organizme.

S obzirom na to da grupu elemenata koju nazivamo „teški metali” često proučavamo s aspekta toksičnog učinka i onečišćenja okoliša, nerijetko u navedenu grupu svrstavamo i polumetal arsen (As), za životinje esencijalni nemetal selen (Se) te za biljke esencijalni polumetal bor (B). S aspekta neophodnosti „teški metali” obuhvaćaju esencijalne (npr. Fe, Mn, Zn, Cu), ali i elemente koji to nisu (Hg, Cd, Pb).

Dakle, ovu grupu kemijskih elemenata, vrlo heterogenu s kemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta, najčešće u svijetu nazivaju „elementi u tragovima”, a definirana je



kao grupa elemenata koji su u vrlo niskim koncentracijama (mg/kg ili manje) prisutni u većini tala, biljaka i živih organizama (Phipps, 1981.). Elementi u tragovima koji su intenzivno proučavani u posljednjim desetljećima uključuju bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), bor (B), kobalt (Co), nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), živu (Hg) i selen (Se). Metali neophodni za više biljke i sisavce su željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu) i molibden (Mo), za biljke su još neophodni metal nikal (Ni) i polumetal bor (B), a za životinjske organizme metal kobalt (Co) i nemetal selen (Se). U elemente u tragovima ubrajamo i fiziološki nepotrebne i nekorisne toksične metale kadmij (Cd), olovo (Pb), krom (Cr) i živu (Hg) te polumetal arsen (As). Međutim, Cu, Zn, Pb i Cd su elementi u tragovima koji nas ekološki najviše zanimaju zbog čestih kontaminacija tala, voda i prehrambenog lanca (He i sur., 2005.).

## 2.1. Podrijetlo teških metala u tlu

Prisutnost teških metala u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet, ali i poljoprivrednu proizvodnju. U udaljenim područjima bez antropogenog utjecaja teški metali u tlima gotovo su potpuno podrijetlom iz matičnog supstrata, dok su u urbanim i poljoprivrednim područjima koncentracije teških metala u tlima veće od koncentracija

u matičnim supstratima zbog kontinuiranog unosa u ekosustav. Geogeno podrijetlo ekološki najinteresantnijih teških metala, Cu, Zn, Cd i Pb, najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji u okolišu relativno brzo oksidiraju, te se metalni kation odvaja od sumpora u ranoj fazi trošenja minerala (He i sur., 2005.). U kasnijim fazama pedogeneze Cu, Zn i Cd češće su u sastavu Mn oksida, a Pb u sastavu Fe oksida i hidroksida.

U zemljinoj je kori prosječni udio magmatskih i sedimentnih stijena 95:5, a u površinskim slojevima su češće sedimentne stijene. Tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) u pravilu sadrže manje esencijalnih elemenata i teških metala Cu, Zn i Co (He i sur., 2005.) nego tla na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima (veće koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb, a mogu sadržavati i iznad 200 mg/kg Cd).

Prirodni geološki procesi mogu na različitim matičnim stijenama rezultirati višestrukim koncentracijama teških metala u usporedbi s prosjekom u tlima (Intawongse, 2007.) što utječe na biljni i životinjski svijet. Prirodni izvori teških metala u tlu su, pored matičnih stijena, i vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari (Reichman, 2002.).

## 2.2. Antropogeni unos teških metala u ekosustav

Antropogeni unos teških metala u tlo obuhvaća široku lepezu aktivnosti čovjeka:

1. poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje)
2. proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala)
3. rudarstvo, metalurgija i industrija (eksploatacija i obrada ruda, elektronika, boje)
4. transportni sustavi (sagorjevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija)
5. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja)
6. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni)
7. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina).

### Atmosferska depozicija teških metala

Nriagu (1989.) je utvrdio da je u ukupnim atmosferskim depozicijama na globalnoj razini antropogeni udio čak 96 % za Pb i 85 % Cd, 75 % V, 66 % Zn, 65 % Ni, 61 % As, 59 % Hg, 56 % Cu, 52 % Mo, 42 % Se i 41 % Cr. Tijekom proteklih desetljeća godišnja je emisija teških metala na svjetskoj razini dosegla 1.350.000 t Zn, 939.000 t Cu, 783.000 t Pb i 22.000 t Cd



(Padmavathiamma i Li, 2007.). Odnos emisija ova četiri elementa u svijetu je 61:43:36:1, dok je u Republici Hrvatskoj odnos emisije Zn i Cd vrlo sličan (69:1), ali je znatno niži udio Cu (18:1) i Pb (3:1) u odnosu na Cd (Državni zavod za statistiku RH, 2010.).

U Republici Hrvatskoj najveći udio u emisiji Pb (42,7 %) i Se (84,4 %) imaju proizvodni procesi (Državni zavod za statistiku RH, 2010.), izgaranje u termoenergetskim objektima u emisiji As (59,4 %) i Cr (48,4 %) te izgaranje u industriji u emisiji Ni (59,3 %), Hg (43,2 %) i Cd (39,4 %). Cestovni promet ima udio u emisiji Cd 28,5 %. Vrlo je značajna količina teških metala koja dopjeva na poljoprivredne površine, što je posljedica industrije, transporta, poljoprivrede, prometne frekvencije, naselja, ali i jačine i smjera vjetrova (Kádár i Ragályi, 2010.). Iako su depozicije teških metala na različitim lokacijama bitno različite (tablica 1), ipak je depozicija Zn gotovo uvijek najveća, slijede Cu i Fe te Mn. Depozicija ostalih teških metala prosječno je niža, iako može značajno varirati, kao npr. primjeri depozicije Pb (tablica 1) od 2 g/ha godišnje (Nagyhörösök, Mađarska) do 186 g/ha u Austriji (Sager, 2008.).

Romić i Romić (2003.) navode podatke Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada prema kojima su u razdoblju od 1998. do 2001. godine u blizini zagrebačkog gradskog odlagališta utvrđeni rasponi dnevnih depozicija Cd 0,15-7,55  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  i Pb 2,72-22,8  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , što iznosi 0,55-27,6 g/ha Cd godišnje i 9,9-83,2 g/ha Pb godišnje. Posebice su visoke maksimalne količine Cd (27,6 g/ha), dok su vrijednosti Pb u okviru raspona prikazanih u tablici 1 (Kádár i Ragályi, 2010.).



**Tablica 1.** Godišnja vlažna depozicija teških metala u tlo (g/ha)

Element	Ekperimentalne stanice*	Meszaros i sur. (1993.)	Sager (2008.)	Gray i sur. (2003.)	Andersson (1992.)
Zn	112-1391	160-230	183-1284	432-1714	110
Mn	33-62	25-44			66
Fe	42-119	150-390			
Cu	21-153	24-55	8-110	13-65	12
Mo	0.2-6.4				
Ni	0-6	7-22	8-43	4-21	3
Pb	2-4	74-87	35-186	7-73	35
Cd	0-0.3	4.5-5.7	0.6-3.0	0.1-0.4	1.1
Cr	0.3-6.4		1.9-12.4	6.9-59.4	1.6
Co	0.4-0.7	2-3-3.1			
As	0-4.2		2.8-17.9		3.0
Hg	0-1.5				0.3

\*Ekperimentalne postaje Örbottyán (šire područje Budimpešte) i Nagyhörcsök (Mezőföld regija)

Izvor: Kádár i Ragályi (2010.)

Usporedimo li količine teških metala koje dospijevaju na poljoprivredno tlo vlažnom depozicijom s količinama koje iznese pšenica prosječnim prinosom zrna od 5 t/ha, možemo zaključiti da je prosječna depozicija u razini količine Mo, Ni i Se u zrnu pšenice 60 % veća od količine Zn u zrnu, a količine Cu i B višestruko su veće od količina tih elemenata u zrnu pšenice (Kádár i Ragályi, 2010.). Također, depozicije Mn i Fe prosječno su niže, a Pb i Cd značajno veće od iznošenja istih teških metala prinosom zrna pšenice.

### Utjecaj poljoprivrede na unos teških metala u tlo

Pored atmosfere depozicije, u povećanju količina teških metala u tlu značajan je i doprinos poljoprivrede. Sager (2008. citirano po Kádár i Ragályi, 2010.) navodi da je kontaminacija tla Pb i Zn uglavnom atmosferskom depozicijom, Cr i V uglavnom su podrijetlom iz gnojiva, dok atmosferska depozicija i gnojidba imaju podjednak značaj u kontaminaciji tala As, Cd i Ni. Međutim, izvori onečišćenja tala pojedinim teškim metalima su različiti (tablica 2).

**Tablica 2.** Izvori zagađenja i podrijetlo teških metala u tlu

Element	Matična stijena s visokom koncentracijom	Izvor zagađenja
As	sedimentni materijali bogati sulfidima (ugljen); sulfidi i rude Ag, Pb, Cu, Ni	konzerviranje i obrada drveta; pesticidi; izgaranje ugljena; rudarstvo; talionice
Cd	često zajedno sa Zn; visoke koncentracije u klastičnim pelitima i u škriljcima	atmosferska depozicija; industrijski i komunalni otpad; fosfatna gnojiva; kanalizacijski mulj; rude i taljenje Zn
Cr	ultrabazične magmatske stijene i stijene niskog stupnja metamorfoze; serpentiniti	različit industrijski otpad; završna obrada metala i oplata; elektronika; obrada drveta
Cu	minerali s Cu, Fe i S; najobilniji u bazičnim magmatskim stijenama	komunalni mulj; talionički otpad; peradski i svinjski stajski gnoj
Hg	uglavnom niska koncentracija, veće koncentracije uz sulfide u stijenama, npr. u škriljcima; cinabarit (HgS) i sulfidni minerali s As, Se, Ag, Zn, Pb	izgaranje fosilnih goriva; vulkanska aktivnost; gradski mulj; tretirano sjeme; industrijski procesi
Ni	ultrabazične magmatske stijene i stijene niskog stupnja metamorfoze; serpentiniti	rudarstvo, talionice, industrijski procesi
Pb	uglavnom niska koncentracija, veće koncentracije uz sulfide u stijenama; galenit (PbS)	automobili; transportni sustavi; boje
Se	morski sedimenti iz perioda kasne krede i tercijara	rudarstvo; irigacija na područjima bogatim selenom
Zn	niska, ali relativno ujednačena koncentracija u stijenama, veće koncentracije uz sulfide u stijenama; sfalerit (ZnS)	komunalni mulj; talionički otpad; peradski i svinjski stajski gnoj

Izvor: Wilson i sur. (2008.)



Poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima poljoprivrednih tala primjenom različitih agrotehničkih mjera:

1. gnojidba mineralnim gnojivima (prirodni minerali, mineralna gnojiva)
2. gnojidba organskim gnojivima (stajska gnojiva, komposti, organski ostatci)
3. kondicioniranje tala (kalcizacija, zakiseljavanje, poboljšivači teksture)
4. aplikacija pesticida
5. navodnjavanje i fertigacija.

Upotreba različitih supstanci koje sadrže metale značajno je porasla radi postizanja stabilnih prinosa, a aplikacija mikroelemenata kao što su Cu, Zn, Fe, Mn i B postala je uobičajeni agrotehnički zahvat. Navedeni se elementi redovito dodaju uobičajenim formulacijama složenih gnojiva pri gnojidbi usjeva na pjeskovitim, karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata (He i sur., 2005.). Značajan dio pesticida, fungicida i herbicida također sadržavaju Cu, Zn, Fe, Mn, pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u tlo kao nečistoće prisutne u gnojivima. Najveći značaj među mineralnim gnojivima u pogledu teških metala kao nečistoća imaju fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih gnojiva. Pri tome najveću pozornost pridajemo koncentraciji Cd u fosfatnim mineralima, iako je i udio drugih teških metala vrlo značajan. Koncen-

tracije teških metala (tablica 3) značajno se razlikuju prema podrijetlu fosfata (Van Kauwenbeergh, 1997.).

Stacey i sur. (2010.) navode još širi raspon koncentracija Cd od 0,5 (Australija) do 150 (SAD) s globalnim prosjekom 20,8 mg/kg. Također, navode više maksimalne koncentracije i za Cr (1000 mg/kg, Idaho, SAD), Pb (55 mg/kg, Florida, SAD), Hg (9,9 mg/kg, Kina) i U (390 mg/kg, Tanzanija).

**Tablica 3.** Fosfor i toksični elementi (mg/kg) u sedimentnim fosfatnim stijinama

Država	Lokalitet	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	As	Cd	Cr	Pb	Se	Hg	U	V
Alžir	Djebel Onk	29,3	6	13	174	3	3	0,061	25	41
Kina	Kaiyang	35,9	9	<2	18	6	2	0,209	31	8
Indija	Mussoorie	25,0	79	8	56	25	5	1,672	26	117
Jordan	El Hassa	31,7	5	4	127	2	3	0,048	54	81
Mali	Tilemsi	28,8	11	8	23	20	5	0,020	123	52
Maroko	Khouribga	33,4	13	3	188	2	4	0,566	82	106
Niger	Parc W	33,5	4	<2	49	8	<2	0,099	65	6
Peru	Sechura	29,3	30	11	128	8	5	0,118	47	54
Senegal	Taiba	36,9	4	87	140	2	5	0,270	64	237
Sirija	Khneifiss	31,9	4	3	105	3	5	0,280	75	140
Tanzanija	Minjingu	28,6	8	1	16	2	3	0,400	390	42
Togo	Hohotoe	36,5	14	48	101	8	5	0,129	77	60
Tunis	Gafsa	29,2	5	34	144	4	9	0,144	12	27
SAD	Florida	31,0	6	6	37	9	3	0,371	59	63
SAD	N. Carolina	29,9	13	33	129	3	5	0,146	41	19
Venezuela	Riecito	27,9	4	4	33	<2	2	0,600	51	32

Izvor: Van Kauwenbeergh (1997.)

Značajne koncentracije teških metala nisu utvrđene samo u prirodnim fosfatima, već i u različitim mineralnim gnojivima, kondicionerima, organskim gnojivima i ostacima u poljoprivrednoj proizvodnji (tablice 4 i 5).

Organska gnojiva kao stajska gnojiva i komposti mogu sadržavati veće koncentracije teških metala nego poljoprivredna tla. Posljedica kontinuirane uporabe takvih organskih gnojiva je povećanje ukupne koncentracije teških metala u tlima. Pri tome je značajan pozitivan učinak gnojidbe na raspoloživost esencijalnih teških metala, posebice na laganim pjeskovitim i karbonatnim tlima, ali je negativna posljedica povećanje koncentracije toksičnih teških metala kao Cd i Pb. Stoga je u većini zemalja propisana maksimalna koncentracija pojedinih teških metala u organskim gnojivima. U Hrvatskoj je maksimalna koncentracija teških metala (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) u organskim gnojivima propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014).

**Tablica 4.** Primjeri koncentracija esencijalnih teških metala u različitim gnojivima i kondicionerima (mg/kg) te ostatcima usjeva (mg/kg suhe tvari)

Gnojivo/kondicioner	hranivo	Fe	Zn	Mn	Cu	Mo	Ni	Co
Tripleks	45 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.986	3.172	34	9,8	6,1	26,7	0,73
Vapneni materijal	34,4 % Ca	2.770	39	152	19,4	0,2	3,1	0,76
Goveđi stajski gnoj*	1,02 % N	2.927	186	253	35,0	1,7	9,5	1,30
Konjski stajski gnoj *	1,13 % N	6.357	95	371	24,0	2,4	17,3	2,44
Svinjski stajski gnoj *	1,24 % N	13.740	678	724	81,0	2,6	20,1	2,00
Pileći stajski gnoj *	2,99 % N	669	262	324	48,0	2,6	9,1	0,94
Goveđi kompost*	1,89 % N	4.943	363	430	67,0	6,0	23,3	3,00
Konjski kompost*	1,79 % N	5.807	102	402	22,0	4,4	30,2	2,74
Svinjski kompost*	1,81 % N	18.620	555	686	119,0	4,7	30,4	2,83
Pileći kompost*	3,13 % N	1.015	420	573	76,0	4,1	14,7	2,15
Glisnjak	1,82 % N	15.605	133	394	34,6	0,2	46,4	1,97
Ostatci pšenice	1,95 % N	429	31	89	4,3	1,4	2,4	0,27
Ostatci kukuruza	0,86 % N	378	15	14	2,0	1,1	1,8	0,14
Ostatci suncokreta	2,81 % N	63	33	38	13,6	1,3	4,2	0,10
Ostatci soje	1,50 % N	731	33	21	6,4	1,2	3,1	0,28
Ostatci povrća	0,37 % N	87	26	15	0,5	0,5	0,3	0,07

Izvori podataka: autor, \* Vukobratović (2008.)



**Tablica 5.** Primjeri koncentracija štetnih teških metala u različitim gnojivima i kondicionerima (mg/kg) te ostatcima usjeva (mg/kg suhe tvari)

Gnojivo/kondicioner	hranivo	Cr	Cd	Pb
Tripleks	45 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.838	12,10	2,54
Vapneni materijal	34,4 % Ca	6,6	0,28	1,39
Goveđi stajski gnoj *	1,02 % N	14,2	0,24	5,27
Konjski stajski gnoj *	1,13 % N	27,4	0,30	16,00
Svinjski stajski gnoj *	1,24 % N	37,8	0,90	5,72
Pileći stajski gnoj *	2,99 % N	10,1	0,45	2,28
Goveđi kompost*	1,89 % N	46,5	0,56	4,04
Konjski kompost*	1,79 % N	68,4	0,59	19,60
Svinjski kompost*	1,81 % N	70,9	1,19	7,00
Pileći kompost*	3,13 % N	18,4	0,69	1,64
Glisnjak	1,82 % N	62,7	0,60	14,30
Ostatci pšenice	1,95 % N	3,38	0,02	0,20
Ostatci kukuruza	0,86 % N	3,12	0,00	0,70
Ostatci suncokreta	2,81 % N	0,54	0,25	0,15
Ostatci soje	1,50 % N	3,37	0,17	0,32
Ostatci povrća	0,37 % N	0,50	0,10	1,00

Gnojidbom fosforitima i fosfornim gnojivima u tlo se prosječno unosi više V (20), Cr (36) i As (2,7) nego Cd (2,8), ali je zbog mobilnosti i toksičnosti ipak najviše pozornosti na Cd u fosforitima. Značajno se manje unosi Se (1,5), Pb (1,4) i Hg (0,1). Gnojidbom sa 120 kg/ha P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sedimentnim fosfatima iz Tanzanije (tablica 3) u tlo bi se unijelo čak 164 g/ha U, fosfatima iz Senegala 77 g/ha V i 28 g/ha Cd, fosfatima iz Indije 38 g/ha As, 12 g/ha Pb i 0,8 g/ha Hg.

Prema navedenim podatcima možemo zaključiti da su za okoliš najštetniji fosfati iz Senegala jer će se njima u tlo unijeti najviše Cd i V, ali se unosi i najmanje As i Pb. Vrlo su štetni i fosfati iz Indije zbog unošenja najvećih količina As, Pb i Hg.

S ekološkog aspekta najpovoljniji su fosfati iz Kine kojima se unosi najmanje Cr (6 g/ha) te vrlo male količine Hg (0,07 g/ha), Cd (0,7 g/ha) i V (2,7 g/ha).

Organska gnojiva međusobno se zbog podrijetla te stupnja stabilnosti i zrelosti značajno razlikuju u koncentraciji dušika, fosfora i kalija, ali i teških metala. Pravilnikom o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (Narodne novine 56/08) propisan je maksimalni godišnji unos dušika organskim gnojivima u tlo (170 kg/ha N). S aspekta teških metala stoga je praktičnije usporediti količine teških metala u ekvivalentnim masama različitih organskih gnojiva koje sadrže 170 kg/ha N nego usporediti samo koncentracije teških metala u gnojivima i organskim ostatcima (tablice 4 i 5). Ekvivalentne količine organskih gnojiva prikazanih u tablici 4 i 5, sadrže od 2,6 (pileći stajski gnoj) do 12 (svinjski stajski gnoj) g/ha Cd. U prosjeku se maksimalnim dozama stajskih gnojiva i komposta u tlo unosi 4-5 g/ha Cd, dok bi samo 5 od 16 analiziranih sirovih fosfata unijele u tlo više od 5 g/ha Cd.

U prikazanim primjerima najmanje se Cd, Pb, Fe, Mn, Mo unosi u tlo aplikacijom pilećeg gnojiva, iako pojedini autori upravo peradski stajski gnoj navode kao potencijalan izvor onečišćenja tala teškim metalima, posebice Zn (Wilson i sur., 2008.). Razlog niskog unosa pilećim gnojivima jesu niske koncentracije u navedenim primjerima (Fe i Pb), ali i visoka koncentracija dušika, što znači manju ekvivalentnu masu gnojiva u prikazanoj usporedbi.

Unošenje teških metala u agroekosustav irigacijom značajno ovisi o lokalitetu, tj. o kvaliteti vode. Nekontaminirana voda sadrži ekstremno niske koncentracije teških metala Cu, Zn, Pb, Ni i Cr uglavnom u rangu  $\mu\text{g/L}$ . Vode iz vodotokova i industrijske vode često sadrže značajno veće koncentracije, te kontinuirano navodnjavanje bez kontrole kvalitete i pročišćavanja vode može doprinijeti značajnoj akumulaciji teških metala u tlu.

### 2.3. Koncentracije teških metala u poljoprivrednim tlima

Prema podacima iz šest različitih istraživanja provedenih u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske (tablica 6) s ukupno 617 uzoraka tla (dva istraživanja šireg urbanog područja Zagreba (Romić i Romić, 2003.) i Osijeka (Lončarić, 2011.) te četiri istraživanja oraničnih tala kontinentalne Hrvatske), prosječne ukupne koncentracije teških metala u tlima su u opadajućem nizu: Fe (prosječno 27.000-32.000 mg/kg) > Mn (550-620) > Zn (75-90) > Cr (40) > Ni (30-50) > Cu (20-35) > Pb (15-25) > Co (12) > Cd (0,2-0,5). Odstupanje od navedenog niza utvrđeno je u istraživanjima Romić i Romića (2003.), gdje je prosječna koncentracija Pb bila veća od prosječne koncentracije Cu, te Lončarića i sur. (2008.) i Lončarića (2011.), gdje su utvrđene koncentracije Cu



veće nego koncentracije Ni. U relativno malom broju uzoraka tala (11,5 %) utvrđena je koncentracija teških metala iznad MDK. Značajno je da se većina uzoraka odnose na šire urbano područje grada Zagreba gdje je u 20 % uzoraka utvrđena koncentracija Cd iznad 1 mg/kg, u jednom uzorku koncentracija Pb bila je iznad 100 mg/kg (nekontrolirani deponij) te u tri uzorka koncentracija Zn iznad 200 mg/kg (Romić i Romić, 2003.). Autori kao osnovne razloge navode blizinu aerodroma i intenzivan cestovni promet, ali i podatak da je značajan broj uzoraka s područja riječnih nanosa uz rijeku Savu.

Značajan utjecaj autoputa, prometa, te urbanih i industrijskih aktivnosti potvrđuju Kádár i Koncz (1993.) s prikazom pada koncentracije raspoloživih teških metala 2-3 puta (Cu i Cd) do čak 27-30 puta (Zn i Pb) na 100 m udaljenosti od autoputa u usporedbi s tlom neposredno uz autoput. Također, autori navode da je u ruralnom području koncentracija raspoloživog Cd 5 puta, a Cu 8 puta niža nego u industrijskom području te Pb 25 i Zn 34 puta niža nego uz autoput. Slično je i s istraživanjima u Republici Hrvatskoj (tablica 6) jer na oranicama i šumskim tlima nisu utvrđene povećane koncentracije teških metala, već pored zagrebačkog područja, a jedini uzorak s povećanom koncentracijom Zn (190 mg/kg) i Ni (53 mg/kg) iznad MDK nalazi u vrtnom tlu prigradskog osječkog naselja (Višnjevac) vrlo blizu frekventne prometnice. Na istom su lokalitetu utvrđene i najviše koncentracije Pb (36 mg/kg, dozvoljeno do 100) i Cd (0,96 mg/kg, dozvoljeno do 1,00) u osječkom urbanom području (Lončarić, 2011.).

**Tablica 6.** Vrsta i broj uzoraka tala s previsokim koncentracijama u Republici Hrvatskoj

Područje rada	Vrsta tala	Izvor	Broj uzoraka	Teški metali iznad MDK*	
				Br. uzoraka	Analizirani elementi
Urbano područje grada Zagreba	poljoprivredno	Romić i Romić (2003.)	331	20 % Cd 1 Pb, 3 Zn	(Zn, Cu, Ni, Pb, Cd)
istočna RH	oranice	Lončarić i sur. (2008.)	40	0	(Zn, Cu, Ni)
istočna RH	oranice	Teodorović i sur. (2009.)	57	0	(Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd)
istočna RH	oranice	Lončarić i sur. (2010.)	60	0	(Zn, Cu, Ni)
OBŽ	oranice	Lončarić (2010.)	40	0	(Zn, Cu, Pb, Cd)
OBŽ i Koprivničko-križevačka županija	urbana i rur. vrtna tla	Lončarić (2011.)	29	1 Zn, Ni	(Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)
Osječko-baranjska županija	oranice i šumska tla	Ivezić i sur. (2011.)	60	0	(Pb, Cd, Ni, Co)
<b>UKUPNO</b>			<b>617</b>	<b>71 (11,5 %)</b>	

\*MDK – maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10)

### Raspoloživost teških metala u poljoprivrednim tlima

Raspoložive koncentracije teških metala u tlima značajno su niže od ukupnih koncentracija, ali to ovisi prvenstveno o svojstvima tala i o pojedinom teškom metalu. Za utvrđivanje bioraspoloživosti teškog metala koriste se analitičke metode s različitim ekstrakcijskim otopinama koje simuliraju raspoloživost frakcija pojedinog elementa biljci. Tako su za utvrđivanje izmjenjive frakcije elemenata u tlu razvijene metode jednostruke ekstrakcije otopinama EDTA, DTPA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , HCl,  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$ .

EDTA ekstrakcija je pouzdaniji i dosljedniji test za predviđanje nakupljanja teških metala u biljkama u odnosu na DTPA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $\text{CaCl}_2$  ekstrakcije (Hooda, 1997.). Općenito, veći postotci teških metala ekstrahirani su s EDTA u usporedbi s DTPA, a oko 63 % od ukupnog Cd u kontaminiranom tlu ekstrahirano je EDTA otopinom. Usporedbom različitih ekstrakcijskih metoda autori su utvrdili da prosječno najviše teških metala ekstrahira otopina  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$ , zatim HCl, EDTA, a najmanje DTPA (Lončarić i sur., 2008., Teodorović i sur., 2009., Lončarić i sur., 2010.). Međutim, pogodnost ekstraktanta da iz tla izluči frakciju teškog metala bioraspoloživu za biljke ovisi o samom ekstraktantu, teškom metalu od interesa, biljnoj vrsti i tipu tla. Dakle, nisu sve metode korisne za proučavanje bioraspoloživosti svih teških metala u različitim zemljišnim uvjetima (Intawongse i Dean, 2006.). Tako će npr. otopine HCl, EDTA, DTPA,  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  ekstrahirati veći postotak Fe, Mn, Co i Cr od njihovih ukupnih količina u kiselim tlima nego u karbonatnim tlima, a ostale teške metale (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) otopina  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  ekstrahirat će u većem postotku od ukupnih količina iz karbonatnih nego iz kiselih tala.  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  ekstrakcija izlučila je iz analiziranih tala kontinentalnog dijela Republike Hrvatske najveću frakciju od ukupnih količina Pb (33 %), zatim Cd (26 %), Co (17 %), Cu (16,8 %), Ni (7,1 %), Zn (5,9 %), Mn (3,4 %) i Fe (samo 1,4 %), a najmanji je relativni udio ekstrahiranog Co, svega 0,76 % ukupne količine u tlu. EDTA otopinom ekstrahiran je najveći udio Cu, Pb (19 %) i Cd (18 %), a najmanje Co (0,36 %) i Fe (0,3 %). Ipak, prema apsolutnim vrijednostima, tj. ekstrahiranim koncentracijama i s  $\text{NH}_4\text{-OAc+EDTA}$  i s EDTA u tlima je najviše bioraspoloživog Fe i Mn, a najmanje Cd.

### Utjecaj kalcizacije na raspoloživost teških metala

Samim sredstvom za kalcizaciju unose se u tlo određene količine Cd, Pb, Cr, ali i esencijalnih teških metala Mo, Zn, Cu, Mn i Fe. Međutim, neophodno je napomenuti da kalcizacija neutralizacijom suviše kiselosti tla utječe na smanjenu bioraspoloživost teških metala, što će značajno smanjiti toksičnost teških metala i njihovo usvajanje. Prema regresijskim modelima za predviđanje raspoloživosti teških metala u tlu (Lončarić i sur., 2008., Lončarić i sur., 2010.), raspoloživost Fe u tlima smanjit će se 11-53 % kalcizacijom tala s pH 4,5 do ciljane pH 7,0 uz ukupnu koncentraciju Fe u tlu 20-40 g/kg i sadržaj humusa 1-3 %. Uz iste promjene pH vrijednosti i isti raspon humoznosti te ukupne koncentracije Zn 50-80 mg/kg, raspoloživost Zn kalcizacijom će se smanjiti 12-40 %, a najmanje će kalcizacija utjecati na raspoloživost Cu, svega 4-10 %.

U kalcizacijskom pokusu u uzgoju feferona, kalcizacija je rezultirala smanjenjem koncentracije Cd u listu i plodu (32 i 36 %), Co (52 i 36 %), Cr (40 i 19 %), Fe (29 i 2 %), Mn (77 i 56 %), Pb (30 i 45 %) i Zn (42 i 9 %), nije utjecala na koncentraciju Cu, a povećala je koncentraciju Mo u listu i plodu feferona (56 i 40 %).



## 2.4. Transfer teških metala u prehrambeni lanac

Transfer teških metala iz tla u biljku i hranu osnova je ulaska teških metala u prehrambeni lanac. Utjecaj čovjeka na atmosfersku depoziciju teških metala i unos teških metala u tlo agrotehničkim mjerama već je opisan, pa iako prvenstveno svojstva tla utječu na biorasploživost u tlu prisutnih teških metala, ipak su vrlo značajni i ostali antropogeni utjecaji na transfer teških metala u prehrambeni lanac:

1. atmosferska depozicija teških metala
2. unos teških metala u tlo agrotehničkim mjerama
3. agrotehnika i postupci koji utječu na biorasploživost teških metala
4. izbor biljne vrste i proizvodnih površina za proizvodnju krme i hrane
5. oplemenjivanje i izbor genotipova selektivne akumulacije teških metala
6. izbor komponenti za hranidbu domaćih životinja
7. prerada i proizvodnja animalnih proizvoda
8. prehrambene navike potrošača.

Agrotehničke mjere i proizvodne postupke svakako treba usmjeriti u pravcu smanjivanja biorasploživosti toksičnih teških metala, prije svih Cd i Pb. Najučinkovitija je mjera kalcizacija kiselih tala koja smanjuje raspoloživost Cd, Pb, Cr, Hg, ali isto tako i esencijalnih Fe, Zn i Mn. Također, mineralnu i organsku gnojidu treba prilagoditi usjevima i tlima kako bi se izbjeglo nepotrebno antropogeno zakiseljavanje tala. Sama kalcizacija nije dovoljna mjera, neophodno je obogatiti tlo organskom tvari i očuvati plodnost tla na optimalnoj razini opskrbljenosti biogenim elementima koji antagonizmom mogu smanjiti usvajanje toksičnih teških metala (npr. P i Zn u odnosu na Cd), a istovremeno spriječiti deficit esencijalnih teških metala.

Izbor biljne proizvodnje na određenim tlima također je vrlo značajan jer ne treba na kiselim i teškim metalima bogatim tlima uzgajati vrste koje akumuliraju veće koncentracije teških metala u konzumnom dijelu, posebice povrće, krumpir i soju. Manji je transfer teških metala u prehrambeni lanac ako se na takvim tlima uzgajaju žitarice, a najmanje uzgojem kukuruza. Žitarice u prosjeku akumuliraju značajne količine Zn u zrnu što antagonistički smanjuje koncentraciju Cd, a višestruko niža je akumulacija Cd u zrnu kukuruza nego strnih žitarica. Međutim, akumulacija Cd i odnos Zn/Cd je sortno svojstvo i razlike među genotipovima mogu biti značajne.

Oplemenjivanje usjeva u pravcu stvaranja genotipova selektivne niske akumulacije toksičnih teških metala (prvenstveno Cd i Pb) te visoke akumulacije esencijalnih teških metala (prvenstveno Fe, Zn i Cu), tj. u pravcu biofortifikacije zadatak je genetičara, oplemenjivača, fiziologa i agronoma. Tako su već stvoreni genotipovi durum pšenice (Chan i Hale, 2004.) s niskom akumulacijom Cd u zrnu, a određeni su različiti loku-

si kvantitativnih svojstava (QTL) za akumulaciju pojedinih teških metala. U Republici Hrvatskoj intenzivnim radom na biofortifikaciji ostvareni su značajni rezultati u određivanju lokusa kvantitativnih svojstava za akumulaciju Zn i Cd u listu kukuruza (Sorić i sur., 2011.), P, Mg, Fe i Zn u zrnu kukuruza (Šimić i sur., 2011.) te identificirani hibridi kukuruza kod kojih kalcijacija nije smanjila koncentraciju Cd u listu kao kod ostalih hibrida, što je posebno značajno kod uzgoja silažnog kukuruza (Kovačević i sur. 2011.). U hrvatskim sortama ozime pšenice (Eđed, 2011.) utvrđen je u zrnu značajan raspon koncentracija Cd (0,013-0,054 mg/kg) i Zn (17,7-35,8 mg/kg), ali i u listu (0,02-0,27 mg/kg Cd; 12,8-23,0 mg/kg Zn), što je vrlo značajna osnova za izbor sorte prikladne određenim svojstvima tla i za proizvodnju kvalitetnije hrane. Lončarić i sur. (2011.) navode da svojstva tla i sorta ozime pšenice mogu vrlo značajno utjecati na potencijalni dnevni unos Cd prehranom. Potrošači u Republici Hrvatskoj dnevno konzumiraju 203 g kruha (Državni zavod za statistiku RH, 2010.), a ako bi to bio kruh od integralnog brašna, unos Cd bio bi ovisno o tlu i sorti pšenice 2,31 do 8,44  $\mu\text{g}$  Cd dnevno. Budući da pšenica značajno sudjeluje u unosu Cd hranom (45 %), navedena je razlika vrlo značajna bez obzira što su ukupne količine značajno ispod dozvoljenog unosa.

Izbor mjesta uzgoja i vrste povrća također je vrlo značajan jer može biti previsoka koncentracija (iznad MDK) u povrću proizvedenom u vrtovima na urbanim područjima. Najmanje koncentracije možemo očekivati u plodovitom povrću, a najveće u korjenastom povrću.

Značaj prerade i proizvodnje animalnih proizvoda te prehrambenih navika može ilustrirati primjer koncentracije Cd, Pb i Hg u različitim organima zeca nakon hranidbe krumpirom uzgajanim na Cd kontaminiranom tlu (Bersényi i sur., 1997.). Koncentracija Cd utvrđena u kostima bila je 5, u jetri 17, a u bubrezima čak 106 puta veća nego u mišićima. Najveća koncentracija Pb utvrđena je u slezeni, ali je i u bubrezima bila 2,2 puta veća nego u mišićnom tkivu, dok je Hg utvrđena samo u bubrezima.

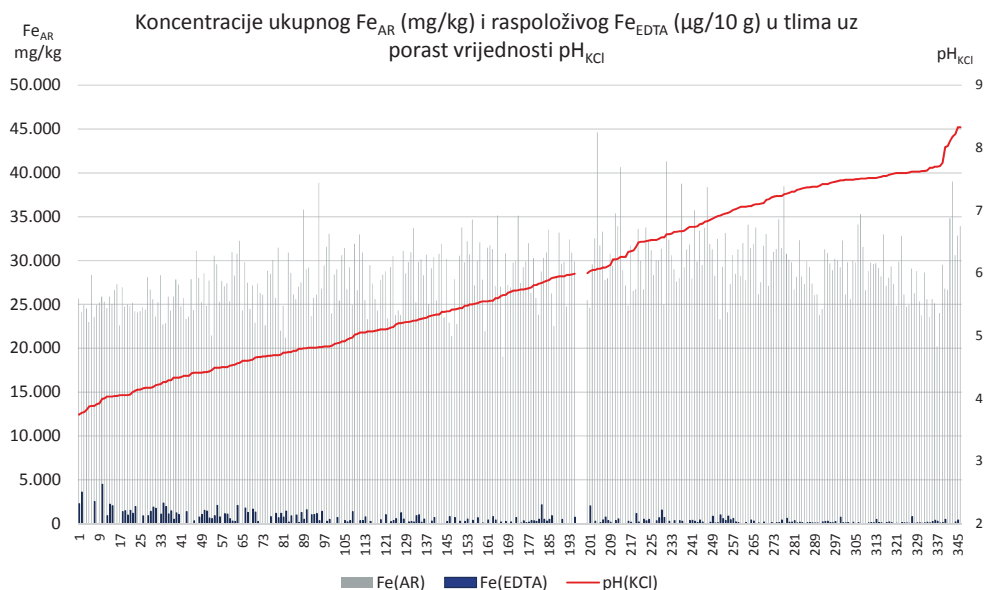
## 2.5. Koncentracije teških metala u tlima pograničnoga područja

**Željezo (Fe)** je teški metal najvećih koncentracija u svim tlima pa je tako utvrđeno i u tlima pograničnoga područja (342 uzorka ratarskih proizvodnih površina). Prosječne su koncentracije ukupnog Fe 28,5 g/kg, tj. 2,85 % s rasponom 1,90-4,46 %, što je prosječno 47 puta više nego ukupne koncentracije drugog po redu teškog metala Mn.

Kiselost tla nije u uskoj vezi s ukupnim količinama Fe izmjerenim nakon razaranja tla zlatotopkom (oznaka  $\text{Fe}_{\text{AR}}$ , grafikon 1), ali značajno utječe na raspoloživu frakciju Fe izmjerenu nakon ekstrakcijom EDTA otopinom (oznaka  $\text{Fe}_{\text{EDTA}}$ ). Ipak, prosječno je u alkalnim tlima utvrđeno više ukupnog Fe nego u kiselim tlima (2,98 i 2,75 %), ali je u kiselim tlima raspoloživo prosječno 0,34 % (0,02-1,73), a u karbonatnim tlima samo

0,10 % (0,01-0,82 %) ukupnih količina Fe. Tako je raspon raspoloživog Fe u kiselim tlima 4,6-447,8 mg/kg (prosjeak 89,2), a u karbonatnim tlima otprilike 3 puta manje, točnije 1,7-201,3 mg/kg (prosjeak 29,0). Značajno je da je Fe teški metal najvećih koncentracija u tlima, kako ukupnih tako i biljci raspoloživih frakcija, ali je pri tome relativni udio raspoložive frakcije Fe (prosječno 0,23 %) daleko najmanji u usporedbi s raspoloživim frakcijama ostalih teških metala.

Željezo je esencijalni element i legislativom nije propisana maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) u tlu i gnojivima.

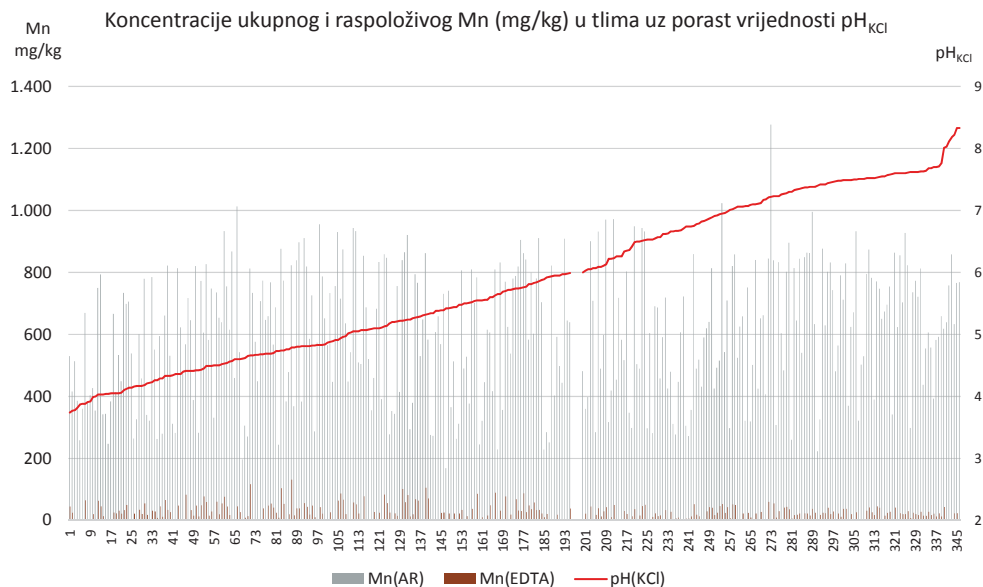


**Grafikon 1.** Usporedba ukupne i raspoložive frakcije Fe te pH reakcije tla

**Mangan (Mn)** je drugi po redu teški metal prema ukupnim i raspoloživim koncentracijama u tlu. Njegove su ukupne koncentracije u tlu 47 puta manje nego koncentracije Fe, a raspoložive frakcije Mn je samo 1,8 puta manje nego Fe. Prosječno je utvrđeno 606 mg/kg Mn (168-1.277), podjednako u kiselim (589) i karbonatnim (627) tlima.

Raspoloživa je frakcija Mn također značajno veća u kiselim tlima (8,1-131,4, prosječno 41,1 mg/kg) nego u karbonatnim tlima (5,4-59,8, prosječno 26,3 mg/kg). Dakle, u karbonatnim je tlima raspoloživog Mn otprilike 1,5 puta manje nego u kiselim tlima (grafikon 2). Međutim, relativni udio raspoložive frakcije Mn je značajno veći (1,5-16 %, prosječno 5 %) nego udio raspoložive frakcije Fe.

Mangan je kao i željezo esencijalni element i legislativom nije propisana maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) u tlu i gnojivima.



**Grafikon 2.** Usporedba ukupne i raspoložive frakcije Mn te pH reakcije tla

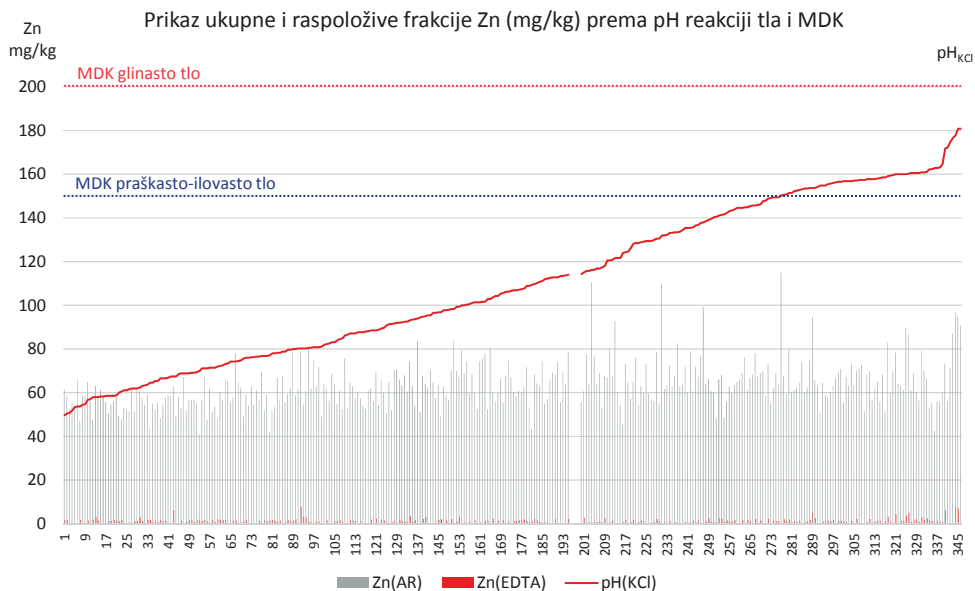
**Cink (Zn)** je prema utvrđenim koncentracijama treći teški metal po redu. Zn je također esencijalni teški metal, ali su njegove količine u tlima 400-500 puta manje nego količine Fe i 10-ak puta manje nego količine Mn. Cink u prekomjernim količinama može biti toksičan, a zbog potencijalno velikog antropogenog unosa u tlo, propisane su MDK za poljoprivredna tla (NN 9/2014). MDK za glinasta tla je 200 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 150 mg/kg (grafikon 3).

Izmjerene ukupne koncentracije Zn u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su značajno ispod vrijednosti MDK s prosjekom 63,5 mg/kg (40,8-114,9), što je na razini 32 % MDK glinastih tala i 42 % MDK praškasto-ilovastih tala. Kao i kod Fe i Mn, utvrđene su nešto veće ukupne količine Zn u karbonatnim (67,2 mg/kg) nego u kiselim tlima (60,7 mg/kg).

Koncentracije ukupnog Zn su u čak 94 % analiziranih tala u rasponu 25-50 % MDK, u 5 % uzoraka su još manje (< 25 % MDK), a u samo 1 % uzoraka (3 uzorka) su unutar raspona 50-75 % MDK. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Zn je 115 mg/kg, što je značajno ispod MDK.

Raspoloživost Zn gotovo je ista u kiselim (0,6-8, prosječno 1,62 mg/kg) i karbonatnim tlima (0,5-7,7, prosječno 1,64 mg/kg). Relativno je ipak nešto veća raspoloživost u

kiselim (2,72 %) nego karbonatnim tlima (2,40 %). Varijabilnost relativne raspoloživosti Zn je velika i kreće se 0,65-10,16 % (prosječno 2,57 %), neovisno o pH reakciji tla.



**Grafikon 3.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Zn prema pH reakciji tla i MDK

**Bakar (Cu)** je prema ukupnim koncentracijama šesti teški metal u tlu (iza Fe, Mn, Zn, ali i Cr i Ni). Međutim, prema koncentracijama raspoložive frakcije, Cu je na trećem mjestu, iza Fe, Mn i ispred Zn. Cu je kao i Zn esencijalni teški metal čije su ukupne količine u tlima značajno manje nego količine Fe i Mn, otprilike je tri puta manje Cu nego Zn. Bakar u prekomjernim količinama također može biti toksičan, a antropogeni unos u tlo može biti značajan, pa su propisane MDK za poljoprivredna tla (NN 9/2014). MDK za glinasta je tla 120 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 90 mg/kg (grafikon 4).

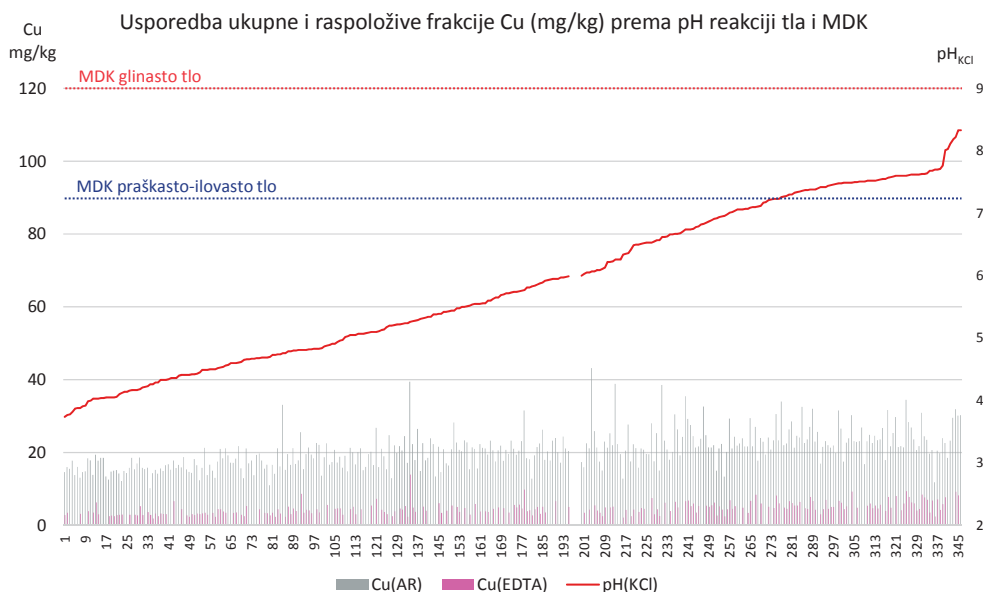
Izmjerene ukupne koncentracije Cu u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su značajno ispod vrijednosti MDK s prosjekom 20,7 mg/kg (10,2-43,2), što je na razini 17 % MDK glinastih tala i 23 % MDK praškasto-ilovastih tala. I kod Cu su utvrđene nešto veće ukupne količine u karbonatnim (23,6 mg/kg) nego u kiselim tlima (18,5 mg/kg).

Koncentracije ukupnog Cu su u čak 94 % analiziranih tala < 25 % MDK, a u preostalih 6 % uzoraka su u rasponu 25-50 % MDK. Niti jedan uzorak nema koncentraciju Cu iznad 50 % MDK. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Cu je 43,2 mg/kg, što je 48 % MDK vrijednosti 90 mg/kg i 36 % MDK 120 mg/kg.



Raspoloživost Cu nešto je manja u kiselim (2-14, prosječno 4 mg/kg) nego karbonatnim tlima (2-9, prosječno 5,4 mg/kg). I relativna raspoloživost je nešto veća u karbonatnim (22,9 %) nego kiselim tlima (21,7 %). Varijabilnost relativne raspoloživosti Cu također je velika i kreće se 13,3-37,2 % (prosječno 22,3 %), neovisno o pH reakciji tla.

Prema udjelu raspoložive frakcije u ukupnoj količini u tlu, Cu (22,3 %) je značajno iznad Mn (5,1 %), Zn (2,6 %) i Fe (0,2 %).



**Grafikon 4.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Cu prema pH reakciji tla i MDK

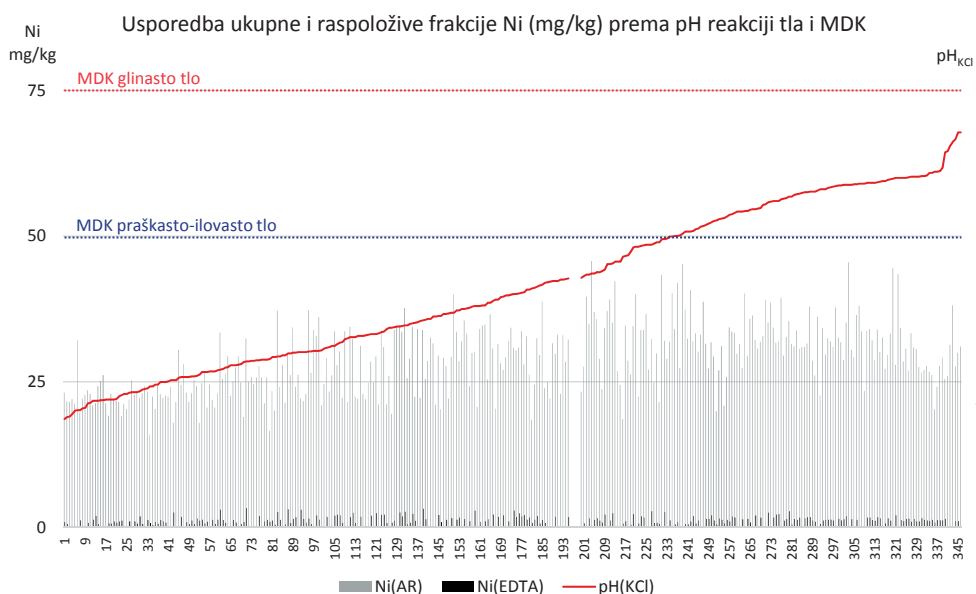
**Nikal (Ni)** je prema ukupnim koncentracijama peti teški metal u tlu (iza Fe, Mn, Zn i Cr), a prema koncentracijama raspoložive frakcije je na šestom mjestu (iza Fe, Mn, Cu, Pb i Zn). Ni je esencijalni teški metal za biljke koje ga trebaju u vrlo malim količinama i niskim koncentracijama u tlu, a toksični je metal za životinje i ljude. Stoga praktično ne postoji potreba za gnojivom niklom, ali je on prisutan u mineralnim i organskim gnojivima te prekomjerne količine Ni u tlu mogu biti posljedica i geogenih procesa i antropogenog unosa. Propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla (NN 9/2014) 75 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 50 mg/kg (grafikon 5).

Izmjerene ukupne koncentracije Ni u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su ispod vrijednosti MDK s prosjekom 28,8 mg/kg (16,0-45,7), što je na razini 38 % MDK glinastih tala i 58 % MDK praškasto-ilovastih tala. U karbonatnim tlima utvrđene su nešto veće količine Ni (31,9 mg/kg) nego u kiselim tlima (26,5 mg/kg).

Koncentracije ukupnog Ni su u čak 91 % analiziranih tala u rasponu 25-50 % MDK, 2 % je ispod razine 25 % MDK, a 7 % u rasponu 50-75 % MDK. Niti jedan uzorak nema koncentraciju Ni iznad MDK. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Ni je 45,7 mg/kg, što je 91 % MDK vrijednosti 50 mg/kg i 61 % MDK 75 mg/kg.

Raspoloživost Ni podjednaka je u kiselim (prosječno 1,44 mg/kg) i karbonatnim tlima (prosječno 1,38 mg/kg). Slični su odnosi i relativne raspoloživosti (5,4 i 4,5 %). Varijabilnost relativne raspoloživosti Ni veća je u kiselim (1,8-14,3 %) nego u karbonatnim tlima (1,6-8,6 %).

Prema udjelu raspoložive frakcije u ukupnoj količini u tlu, Ni je u rangu Mn (5,0 %).



**Grafikon 5.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Ni prema pH reakciji tla i MDK

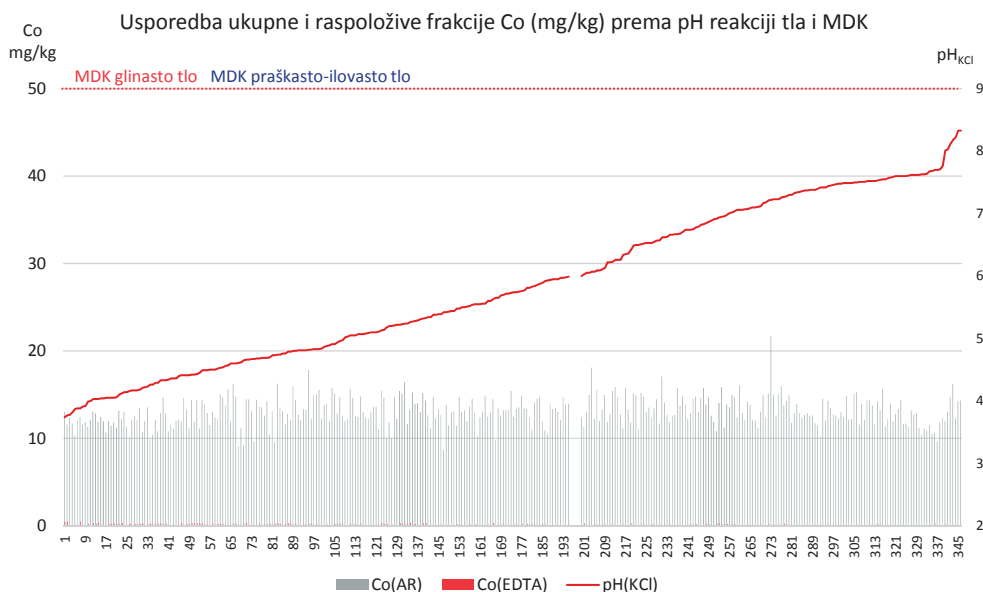
**Kobalt (Co)** je prema ukupnim koncentracijama tek osmi teški metal u tlu, ali je esencijalni teški metal za mikroorganizme, za životinje i ljude, a koristan je za biljke. Međutim, potrebne su vrlo male količine raspoloživog Co u tlu i u plodnim tlima ga je uvijek dovoljno. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) nisu propisane MDK za poljoprivredna tla, ali su bile propisane starim Pravilnikom (NN 15/1992) te su koncentracije Co u poljoprivrednim tlima u pograničnome području interpretirane prema vrijednostima MDK 50 mg/kg navedenim u starom Pravilniku (grafikon 6).

Izmjerene ukupne koncentracije Co u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su ispod vrijednosti MDK s prosjekom 13,1 mg/kg (8,7-21,7), što je na razini 26

% MDK prema starom Pravilniku. Utvrđene su gotovo iste količine Co u karbonatnim (13,3 mg/kg) i kiselim tlima (12,9 mg/kg).

Koncentracije ukupnog Co su u 39 % uzoraka ispod razine 25 % MDK, a čak 61 % analiziranih tala je u rasponu 25-50 % MDK. Niti jedan uzorak nema koncentraciju Co iznad 50 % MDK. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Co je 21,7 mg/kg, što je 43 % MDK vrijednosti 50 mg/kg.

Raspoloživost Co vrlo je niska, manja od 0,5 mg/kg (prosječno 0,16 mg/kg) i Co spada u grupu teških metala najnižih koncentracija raspoloživih frakcija (zajedno s Cr i Cd). Raspoloživost je ipak nešto veća u kiselim (prosječno 0,19 mg/kg, raspon 0,06-0,47) nego u karbonatnim tlima (prosječno 0,12 mg/kg, raspon 0,04-0,28). Slični su odnosi i relativne raspoloživosti (1,49 i 0,89 %). Varijabilnost relativne raspoloživosti Co veća je u kiselim (0,4-4,1 %) nego u karbonatnim tlima (0,3-2,3 %).



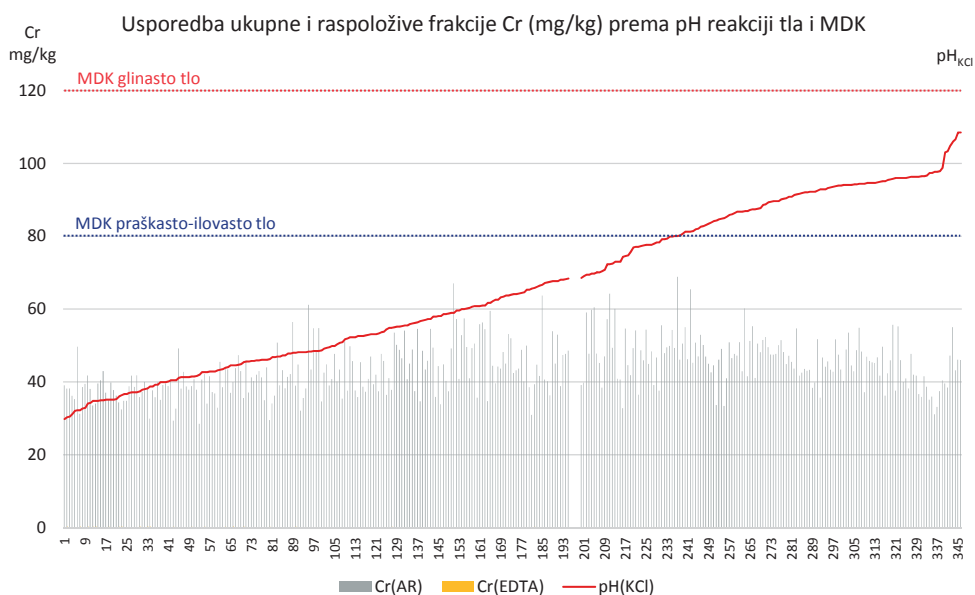
**Grafikon 6.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Co prema pH reakciji tla i MDK (stari Pravilnik iz 1992. godine; NN 15/1992)

**Krom (Cr)** je prema prosječnim ukupnim koncentracijama (44 mg/kg) u tlu četvrti teški metal (odmah iza Fe, Mn i Zn), ali je raspoloživa frakcija vrlo mala (0,12 mg/kg) i jedino je za Cd utvrđena manja raspoloživa frakcija. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla 120 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 80 mg/kg (grafikon 7).

Izmjerene ukupne koncentracije Cr u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su ispod vrijednosti MDK s prosjekom 44 mg/kg (28,5-68,9), što je na razini 37 % MDK glinastih tala i 49 % MDK praškasto-ilovastih tala. Utvrđene su nešto veće količine Cr u karbonatnim (46,3 mg/kg) nego u kiselim tlima (42,3 mg/kg).

Koncentracije ukupnog Cr u samo su 1 % uzoraka ispod razine 25 % MDK, a čak 96 % analiziranih tala je u rasponu 25-50 % MDK. Samo je u 3 % uzoraka koncentracija Cr u rasponu 50-75 % MDK, a niti u jednom uzorku nije utvrđena koncentracija iznad 70 % MDK. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Cr je 68,9 mg/kg, što je 77 % MDK vrijednosti 90 mg/kg i 57 % MDK vrijednosti 120 mg/kg.

Raspoloživost Cr vrlo je niska, manja od 1 mg/kg (prosječno 0,30 mg/kg) i Cr spada u grupu teških metala najnižih koncentracija raspoloživih frakcija (zajedno s Co i Cd). Raspoloživost je ipak nešto veća u kiselim (prosječno 0,15 mg/kg, raspon 0,05-0,34) nego u karbonatnim tlima (prosječno 0,08 mg/kg, raspon 0,03-0,16). Slični su odnosi i relativne raspoloživosti (0,39 i 0,19 %). Varijabilnost relativne raspoloživosti Cr veća je u kiselim (0,1-1,0 %) nego u karbonatnim tlima (0,05-0,37 %).



**Grafikon 7.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Cr prema pH reakciji tla i MDK

**Kadmij (Cd)** je prema prosječnim ukupnim koncentracijama uz Hg najmanje zastupljen teški metal u tlu, što je vrlo povoljno jer nema nikakvu pozitivnu niti fiziološku niti ekološku ulogu, već je isključivo štetan teški metal. Također, među devet teških metala čija je raspoloživost analizirana ekstrakcijom s otopinom EDTA (Hg nije analizi-



rana navedenom metodom), Cd je na zadnjem mjestu s najmanjim koncentracijama raspoložive frakcije (0,10 mg/kg). Pravilnikom (NN 9/2014) o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla 2 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 1 mg/kg (grafikon 8).

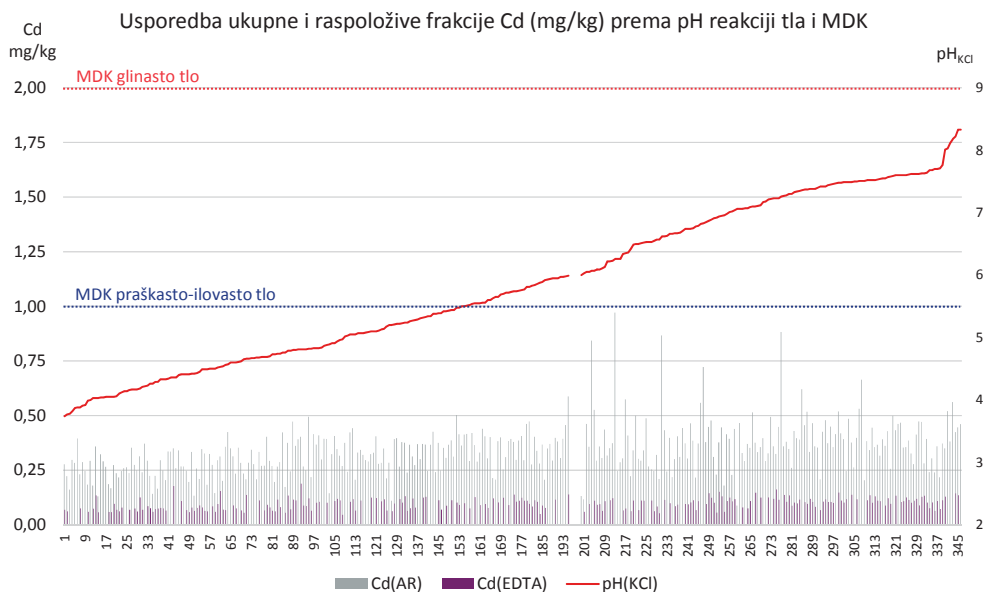
Izmjerene ukupne koncentracije Cd u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su ispod vrijednosti MDK s prosjekom 0,34 mg/kg (0,09-0,97), što je na razini 17 % MDK glinastih tala i 34 % MDK praškasto-ilovastih tala. Utvrđene su nešto veće količine Cd u karbonatnim (0,39 mg/kg) nego u kiselim tlima (0,31 mg/kg).

Koncentracije su ukupnog Cd u čak 95 % uzoraka ispod razine 25 % MDK, a u samo 5 % analiziranih tala je u rasponu 25-50 % MDK za glinasta tla. Niti u jednom uzorku nije utvrđena koncentracija iznad 50 % MDK za glinasta tla. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Cd je 0,97 mg/kg, što je 97 % MDK vrijednosti 1 mg/kg i 48 % MDK vrijednosti 2 mg/kg.

Raspoloživost Cd vrlo je niska, utvrđena je raspoloživost manja od 0,2 mg/kg (prosječno 0,1 mg/kg) i Cd spada u grupu teških metala najnižih koncentracija raspoloživih frakcija (zajedno s Cr i Co). Raspoloživost je gotovo ista u kiselim (prosječno 0,09 mg/kg, raspon 0,05-0,19) i u karbonatnim tlima (prosječno 0,11 mg/kg, raspon 0,05-0,16). Slični su odnosi i relativne raspoloživosti (31,5 i 30,0 %). Međutim, Cd je pored visoke toksičnosti, karakterističan po dominantno najvećem udjelu raspoložive frakcije u ukupnoj količini u tlu jer je prosječno 30,8 % ukupnog Cd u raspoloživom obliku.



Raspon raspoloživosti Cd u kiselim tlima je 17-65 %, što znači da je u pojedinim tlima čak  $\frac{2}{3}$  ukupnog Cd u raspoloživom obliku. U karbonatnim tlima maksimum raspoloživosti doseže  $\frac{1}{2}$  ukupnog Cd (13-51 %). Vrlo je značajno i pozitivno što su ukupne koncentracije Cd vrlo niske pa nema realne opasnosti akumulacije Cd u jestivim dijelovima biljaka. Međutim, veliki udio raspoložive frakcije upozorava nas da moramo vrlo strogo voditi računa o unosu Cd u tlo.



**Grafikon 8.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Cd prema pH reakciji tla i MDK

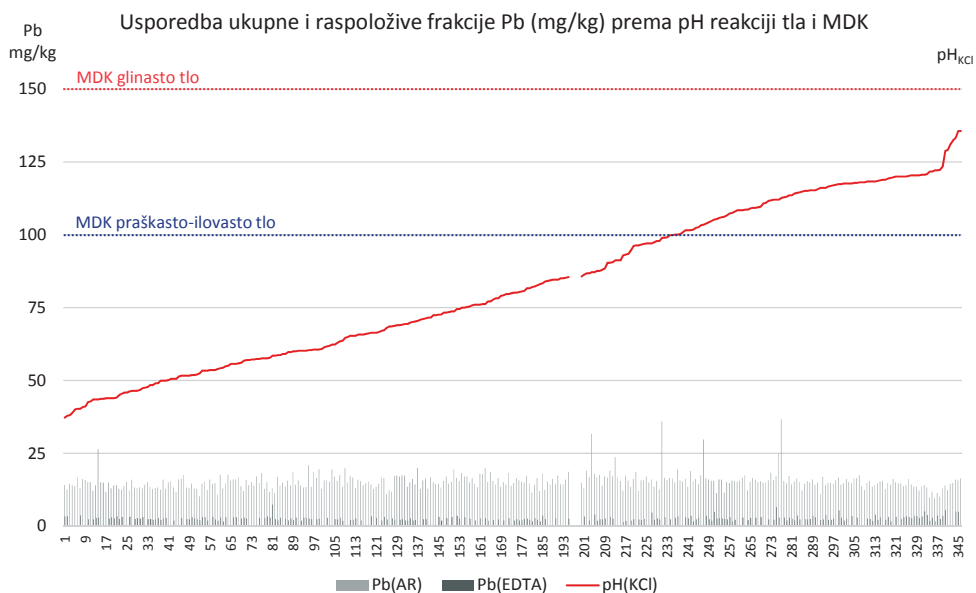
**Olovo (Pb)** je prema prosječnim ukupnim koncentracijama sedmi teški metal u tlu (manje od Cu, a više od Co), što je također vrlo povoljno jer je kao i Cd isključivo štetan teški metal jer nema baš nikakvu pozitivnu niti fiziološku niti ekološku ulogu. Međutim, prosječno je raspoloživog Pb u tlu 2,7 mg/kg, što ga svrstava na četvrto mjesto, odmah iz Fe, Mn i Cu, a iznad Zn. To su još uvijek vrlo niske koncentracije jer su Pravilnikom (NN 9/2014) o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja propisane MDK za glinasta poljoprivredna tla 100 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 150 mg/kg (grafikon 9).

Izmjerene ukupne koncentracije Pb u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su višestruko ispod vrijednosti MDK s prosjekom 15,4 mg/kg (9,5-36,7), što je na razini svega 10 % MDK glinastih tala i 15 % MDK praškasto-ilovastih tala. Utvrđene su gotovo iste količine Pb u karbonatnim (15,8 mg/kg) i kiselim tlima (15,1 mg/kg).

Koncentracije su ukupnog Pb u sva 342 uzorka (100 %) ispod razine 25 % MDK za glinasta tla, a samo u 6 uzoraka su u rasponu 25-50 % MDK za praškasto-ilovasta tla. Niti

u jednom uzorku nije utvrđena koncentracija iznad 25 % MDK za glinasta tla. Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Pb je 36,7 mg/kg, što je 37 % MDK vrijednosti 100 mg/kg i 24 % MDK vrijednosti 150 mg/kg.

Raspoloživost Pb je prosječno 2,7 mg/kg, ali se zapravo radi o ekstraktibilnosti Pb otopinom EDTA što nipošto ne znači da će biljke usvojiti i akumulirati tu količinu Pb u jestivom dijelu, a posebice ne u nadzemnom zelenom dijelu ili plodu. Raspoloživost je gotovo ista u kiselim (prosječno 2,6 mg/kg) i u karbonatnim tlima (prosječno 2,9 mg/kg), ali je maksimalna raspoloživost u kiselim tlima bila 7,5 mg/kg (57 % ukupne količine Pb), a u karbonatnim tlima 6,5 mg/kg (39 % ukupne količine). Navedeni maksimumi nas navode zaključiti da je ipak veća raspoloživost Pb u kiselim tlima. Ipak, najznačajnije je što su ukupne koncentracije Pb vrlo niske pa nema realne opasnosti akumulacije Pb u nadzemnim jestivim dijelovima biljaka.



**Grafikon 9.** Prikaz ukupne i raspoložive frakcije Pb prema pH reakciji tla i MDK

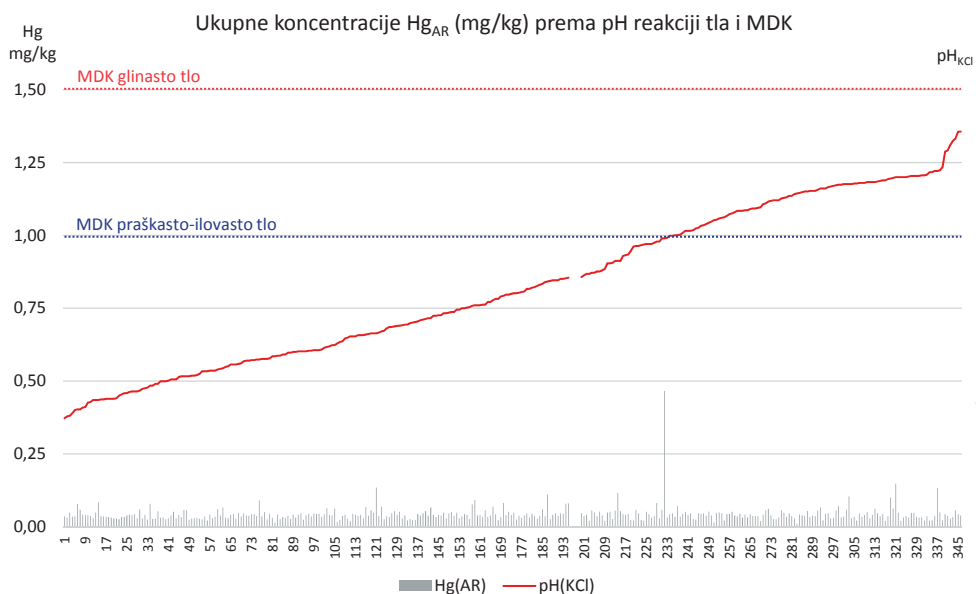
**Živa (Hg)** je teški metal s uvjerljivo najnižim koncentracijama u istraživanim poljoprivrednim tlima Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Prema prosječnim ukupnim koncentracijama Hg je posljednji, deseti teški metal u tlu. Prosječno je čak devet puta manje Hg od Cd, kojega je također vrlo malo u tlima. Naravno, to je vrlo povoljno jer je Hg u istoj grupi s Cd i Pb kao isključivo štetan teški metal. Pravilnikom (NN 9/2014) o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja propisane su MDK za glinasta poljoprivredna tla 1,5 mg/kg, a za praškasto-ilovasta tla 1 mg/kg (grafikon 10).

Izmjerene ukupne koncentracije Hg u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su višestruko ispod vrijednosti MDK s prosjekom 0,04 mg/kg (0,01-0,47), što je prosječno na razini svega 3 % MDK glinastih tala i 4 % MDK praškasto-ilovastih tala. Utvrđene su gotovo iste prosječne količine Hg u karbonatnim (0,05 mg/kg) i kiselim tlima (0,04 mg/kg), ali je najveća pojedinačna koncentracija Hg u karbonatnim tlima 0,47 mg/kg, a u kiselim tlima 0,13 mg/kg.

Koncentracije ukupnog Pb su u 341 od 342 uzorka (99,7 %) ispod razine 25 % MDK za glinasta tla, a samo u 6 uzoraka su u rasponu 25-50 % MDK za praškasto-ilovasta tla. Niti u jednom uzorku nije utvrđena koncentracija iznad 25 % MDK za glinasta tla, ali i ispod 25 % MDK za praškasto-ilovasta tla.

Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Hg je 0,47 mg/kg, što je 47 % MDK vrijednosti 1 mg/kg i 31 % MDK vrijednosti 1,5 mg/kg. Sljedeća maksimalna ukupna koncentracija Hg bila je 0,15 mg/kg, što je svega 15 % MDK praškasto-ilovastih tala.

Navedeni maksimumi znače da su razine Hg u poljoprivrednim tlima istočne Hrvatske vrlo niske i da nema nikakvih realnih vjerojatnosti transfera i akumulacije Hg u jestivim dijelovima biljaka.



**Grafikon 10.** Prikaz ukupne frakcije Hg prema pH reakciji tla i MDK

**Arsen (As)** je polumetal bez korisne uloge u fiziologiji organizama, ali Pravilnikom (NN 9/2014) o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja nisu propisane MDK za

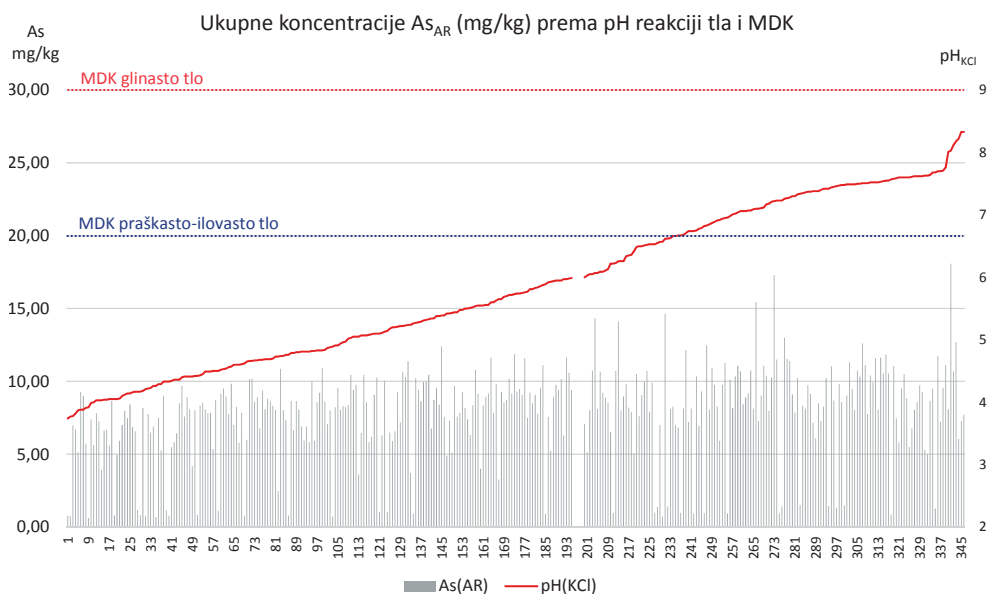
poljoprivredna tla. Stoga, iako ove vrijednosti više nisu zakonski propisane, za interpretaciju koncentracija As u poljoprivrednim tlima može poslužiti stari Pravilnik (NN 15/1992) o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja gdje je MDK za teža i teška tla 30 mg/kg, a za laka i skeletna tla 20 mg/kg (grafikon 11).

Izmjerene ukupne koncentracije As u svim analiziranim tlima pograničnoga područja bile su višestruko ispod vrijednosti MDK s prosjekom 7,8 mg/kg (0,6-18,1), što je prosječno na razini svega 26 % MDK težih tala i 39 % MDK lakih tala. Utvrđene su nešto veće prosječne količine As u karbonatnim (8,4 mg/kg s rasponom 0,7-18,1) nego u kiselim tlima (7,4 mg/kg s rasponom 0,6-12,4).

Koncentracije ukupnog As su u 117 od 342 uzorka (34 %) ispod razine 25 % MDK za teža tla, u 65 % uzoraka su u rasponu 25-50 % MDK za teža tla, a samo u 1 % uzoraka (tri uzorka) su u rasponu 50-75 % MDK. Niti u jednom uzorku nije utvrđena koncentracija iznad 75 % MDK za teža tla.

Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija As je 18,07 mg/kg, što je 90 % MDK vrijednosti 20 mg/kg i 60 % MDK vrijednosti 30 mg/kg.

Navedeni maksimumi znače da su razine As u poljoprivrednim tlima istočne Hrvatske vrlo niske i da nema rizika transfera i akumulacije As u jestivim dijelovima biljaka.



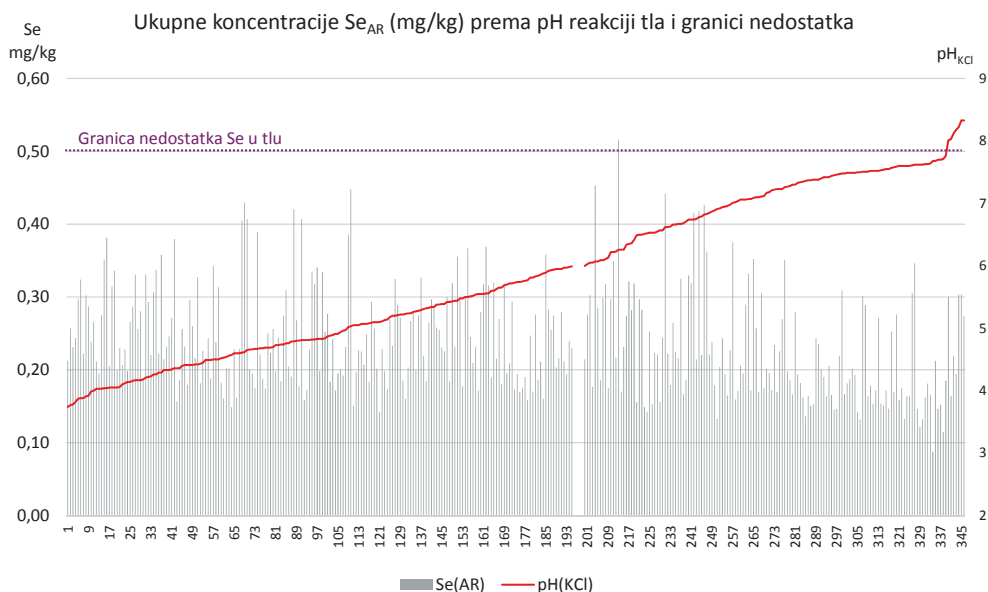
**Grafikon 11.** Prikaz ukupne frakcije As prema pH reakciji tla i MDK

**Selen (Se)** je nemetal koristan za biljke, a esencijalan za životinje i ljude, ali u previsokim koncentracijama u određenim anorganskim oblicima može biti toksičan za ljude. Pravilnicima o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja nisu propisivane MDK za poljoprivredna tla.

Međutim, u području istočne Hrvatske utvrđen je deficit Se u tlu (Antunović i sur, 2005.) jer su koncentracije značajno ispod granice deficita (0,5 mg/kg) Se u tlu (Manojlović i Singh, 2012.). Izmjerene ukupne koncentracije Se u gotovo svim (341 od 342) analiziranim tlima pograničnoga područja bile su ispod granice deficita (GD) s prosjekom 0,24 mg/kg (0,09-0,52), što je na razini svega 48 % GD. Utvrđene su gotovo iste prosječne količine Se u karbonatnim (0,22 mg/kg s rasponom 0,09-0,52) i u kiselim tlima (0,25 mg/kg s rasponom 0,14-0,45).

Koncentracije ukupnog Se su u 3 od 342 uzorka (1 %) ispod razine 25 % GD, tj. u tlu je utvrđeno četiri puta manje Se nego što je potrebno. U 210 od 342 uzorka (62 %) utvrđeno je manje od ½ potrebnog Se (25-50 % GD), u 33 % uzoraka 50-75 % GD, a u 5 % uzoraka 75-100 % GD. Samo u jednom uzorku utvrđena je koncentracija iznad GD, tj. potrebnih 0,5 mg/kg jer je utvrđena koncentracija 0,52 mg/kg Se.

Maksimalna izmjerena ukupna koncentracija Se je, dakle, 0,52 mg/kg, a slijedi još 11 uzoraka s koncentracijama Se u rasponu 0,41-0,46 mg/kg (grafikon 12).



**Grafikon 12.** Prikaz ukupne frakcije Se prema pH reakciji tla i granici nedostatka

Navedene koncentracije Se znače da su razine Se u poljoprivrednim tlima istočne Hrvatske preniske, neće biti negativnog utjecaja na biljke jer Se nije neophodan za biljke, ali će u krmi za stoku i u hrani biljnog podrijetla za ljude biti preniska koncentracija Se. Niska koncentracija Se ima negativan učinak na intenzivan uzgoj u stočarstvu, ali i dugotrajno negativan učinak na zdravlje ljudi.

## 2.6. Zaključak

Koncentracija esencijalnih i toksičnih teških metala u ekosustavima kontinuirano se povećava uslijed antropogenih procesa urbanizacije, industrijalizacije, prometa i poljoprivredne proizvodnje. Cestovni je promet najznačajniji za depoziciju Zn i Cu, proizvodni procesi za Pb, termoelektrane za As te industrijski procesi za Hg, Cd i Ni. Bilanca toksičnih Pb i Cd u agroekosustavu je pozitivna jer su prosječne depozicije veće od količina koje poljoprivredni usjevi iznesu prinocom. Koncentracije Pb i Zn u tlu povećavaju se uglavnom atmosferskom depozicijom, a Cd, As i Ni i značajnim utjecajem poljoprivrede odnosno gnojibom, kondicioniranjem tala, aplikacijom pesticida i navodnjavanjem. Prirodnim fosfatima i od njih proizvedenih gnojiva u tlo se unose značajne ili zanemarive količine teških metala, ovisno o njihovom podrijetlu. Prosječno se unose najveće količine U, V, As i Cr, a najveći je unos Cd fosfatima afričkog podrijetla. Značajne količine teških metala mogu se unijeti u tlo i aplikacijom organskih gnojiva, na primjer svinjskim (Cd, Zn, Cu) i konjskim (Pb, Co) stajskim gnojem. Najmanje teških metala po jedinici N unosi se pilećim gnojivom, ali količine ovise o hranidbi stoke, načinu uzgoja i zrelosti organskih gnojiva. Kalcizacija značajno smanjuje raspoloživost gotovo svih teških metala (do 50 %) osim Mo.

U analiziranim poljoprivrednim površinama u Republici Hrvatskoj prethodnim istraživanjima utvrđene su povećane koncentracije teških metala samo u urbanim područjima što znači veliki potencijal hrvatske poljoprivrede u proizvodnji zdrave hrane. Niti u jednom od 342 uzorka poljoprivrednih tala nije utvrđena koncentracija bilo kojeg teškog metala iznad maksimalno dopuštenih koncentracija. Povrh toga, utvrđene su vrlo niske prosječne i pojedinačne koncentracije štetnih teških metala Cd, Pb i Hg i niske koncentracije štetnih metaloida As.

Također, vrlo je značajno za kvalitetu hrane da je u analiziranim tlima utvrđena vrlo niska razina esencijalnog Se što rezultira nedovoljnom koncentracijom Se u krmi i u hrani biljnog podrijetla za ljude. Stoga je biofortifikacija selenom značajna za poboljšanje kvalitete krme za stoku i hrane za ljude.

U provedenim istraživanjima tala Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije u okviru IPA projekta „Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani“ utvrđene



su dostatne količine esencijalnih teških metala (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni) i niske koncentracije štetnih teških metala (Cr, Co, Cd, Pb, Hg) i metaloida (As).

Posebnu pozornost treba obratiti na uzgoj korjenastog i lisnatog povrća, krumpira i soje u urbanim vrtovima, na površinama opterećenim prometom i industrijalizacijom te na kiselim tlima s potencijalno visokim koncentracijama raspoloživih teških metala. Očuvanje plodnosti tala, kalcijacija kiselih tala, ekološki primjerena gnojidba, izbor biljnih vrsta i genotipova s povoljnim odnosom akumulacije esencijalnih i toksičnih teških metala, izbor komponenti stočne hrane i animalnih proizvoda s niskom koncentracijom toksičnih teških metala osnovne su mogućnosti poljoprivrednih proizvođača i potrošača hrane u pravcu smanjenja unosa toksičnih teških metala u prehrambeni lanac. Uloga znanstvenika je kreirati genotipove s pozitivnom selektivnom akumulacijom esencijalnih teških metala u konzumnom dijelu biljke, uloga agronoma i proizvođača je održavati optimalnu plodnost tla i koristiti primjerenu agrotehniku jer je tako razina unosa teških metala u prehrambeni lanac svedena na minimum.

## Literatura

1. Antunović, Z., Steiner, Z., Steiner, Z., Šperanda, M., Domaćinović, M., Karavidović, P. (2005.). Content of selenium and cobalt in soil, plants and animals in Eastern Slavonia. Proceedings of XII International Conference Krmiva, (p. 204), Opatija, Croatia.
2. Bersényi, A., Hullár, I., Fekete, S., Huszenica, G., Kádár, I., Szilágyi, M., Glávits, R., Mézes, M., Koncz, J. (1997.): Feeding effect of potatoes grown up on soil polluted with Cd, Pb, Hg and Se on rabbit. Mengem und Spurenelemente. Friedrich Schiller Universität, Jena. 112-117 p.
3. Bjerrum, N. (1936.): Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed., Heinemann, London.
4. Chan, D.Y., Hale, B.A. (2004.): Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as source of variation. Journal of Experimental Botany. 408; 2571-2579.
5. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2010.): Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2010. Zagreb.
6. Duffus, J. H. (2003.): "Heavy metals" a meaningless term? Pure and Applied Chemistry 74, 5; 793-807.

7. Eđed, A. (2011.). Sortna specifičnost akumulacije kadmija, cinka i željeza u zrnu ozime pšenice (*Triticum aestivum* L.). Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
8. Falbe, J., Regitz, M. (1996.). Roempp Chemie Lexikon, Georg Thieme, Weinheim.
9. He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005.): Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19; 125-140.
10. Hooda, P.S. (1997.): Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 73: 446–454.
11. Intawongse, M., Dean, J. R. (2006.): Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*. 23 (1); 36-48.
12. Intawongse, M. (2007.): Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soils, their bioavailability and speciation. Doktorska disertacija. Northumbria University. Newcastle, UK.
13. Ivezić, V., Singh, B. R., Almas, A.R., Lončarić, Z. (2011.): Water extractable concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb and Cd under different land uses of Danube basin in Croatia. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B – Plant Soil Science*. 61 (8): 747-759.
14. Kádár, I., Koncz, J. (1993.): Effect of traffic and urban-industrial load on soil. *Acta Agronomica Hungarica* 42, 3-4; 155-161.
15. Kádár, I., Ragályi, P. (2010.): Aerial deposition at two research stations in Hungary. *Agroekmia es talajtan* 59; 65-76.
16. Kovačević, V., Šimić, D., Kadar, I., Knežević, D., Lončarić, Z. Genotype and liming effects on cadmium concentration in maize (*Zea mays* L.). *Genetika*. 43, 3. (u tisku)
17. Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008.): Total and plant available micronutrients in acidic and calcareous soils in Croatia. *Cereal Research Communication* 36 Suppl.; 331-334.
18. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rékási, M., Kovačević, V. (2010.): Regression model for prediction availability of essential heavy metals in soils. In: Gilkes, R.J., Prakongkep, N. (ed.) *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science*. IUSS. Brisbane, Australia. Published on DVD: <http://www.iuss.org>: 92-95.

19. Lončarić, Z. (2010.): Toksični i esencijalni teški metali u zrnu pšenice na kiselim i karbonatnim tlima Republike Hrvatske. Završno izvješće. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. 2010: 34.
20. Lončarić, Z. (2011.): Proizvodnja povrća i prijenos teških metala iz tla u prehrambeni lanac. Završno izvješće. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. 2011: 18.
21. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Jurković, Z., Nevistić, A., Engler, M. (2011.): Soil chemical properties and wheat genotype impact on micronutrient and toxic elements content in wheat integral flour. *Medicinski glasnik* 9: 97-103.
22. Manojlović, M., Singh, B.R. (2012.): Trace elements in soils and food chains of the Balkan region. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B - Soil and Plant Science*. 62: 673-695.
23. Nriagu, J.O. (1989.): A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338; 47-49.
24. Padmavathiamma, P.K., Li, L.Y. (2007.): Phytoremediation Technology: Hyperaccumulation Metals in Plants. *Water Air Soil Pollut* 184; 105-126.
25. Phipps, D.A. (1981.): Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function*, vol. I. London and New Jersey: Applied Sci Publ. p. 1-54.
26. Reichman, S.M. (2002.): The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc. Australian Minerals & Energy Environment Foundation. Available from: [http://www.plantstress.com/Articles/toxicity\\_i/Metal\\_toxicity.pdf](http://www.plantstress.com/Articles/toxicity_i/Metal_toxicity.pdf). Accessed 2011 November 21.
27. Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* 43; 795-805.
28. Sorić, R., Ledenčan, T., Zdunić, Z., Jambrović, A., Brkić, I., Lončarić, Z., Kovačević, V., Šimić, D. (2011.): Quantitative trait loci for metal accumulation in maize leaf. *Maydica*. (u tisku)
29. Stacey, S.P., McLaughlin, M.J., Hettiarachchi, G. M. (2010.): Fertilizer-Borne Trace Element Contaminant in Soils. 136-154. In: *Trace elements in soils*. Hooda, P.S. (ed.). Wiley. London. UK.
30. Šimić, D., Mladenović Drinić, S., Zdunić, Z., Jambrović, A., Ledenčan, T., Brkić, J., Brkić, A., Brkić, I. (2011.): Quantitative Trait Loci for Biofortification Traits in Maize Grain. *Journal of heredity*. (u tisku)

31. Teodorović, B., Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rekasi, M., Filep, T., Engler, M., Kerovec, D. (2009.): Teški metali u kiselim i karbonatnim tlima istočne Hrvatske. Zbornik sažetaka 44. hrvatskog i 4. međunarodnog simpozija agronoma. Lončarić, Z., Marić, S. (ur.). Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku, B.EN.A., EurAgEng, ISFAE, ISTRO. Opatija, Hrvatska. 29-30.
32. Thornton, I. Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa (1995.).
33. Van Kauwenbergh, S.J. (1997.): Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. Proceedings No. 400. London, The Fertilizer Society.
34. Vukobratović, M. (2008.): Proizvodnja i ocjena kvalitete kompostiranih stajskih gnojiva. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
35. Wilson, M.A., Burt, R., Indorante, S.J., Jenkins, A.B., Chiaretti, J.V., Ulmer, M.G., Scheyer, J.M. (2008.): Geochemistry in modern soil survey program. Environ Monit Assess 139; 151-171.

Nada Parađiković

### 3. ANTIOKSIDATIVNA SVOJSTVA POVRĆA



Samodostatnost hrvatske poljoprivrede za većinu poljoprivredno-prehrambenih proizvoda je danas izrazito niska. Osnovni je cilj povećati konkurentnost domaćih proizvođača češnjaka, paprike i drugih kultura u Hrvatskoj, kao i uključivanje novih u svrhu samodostatnosti proizvodnje i povećanja izvoza. U uvjetima globalizacije bitno je ocijeniti koje su to konkurentne proizvodnje i proizvodi hrvatske poljoprivrede koje treba razvijati. Proizvodnja povrća treba naglasiti nutritivnu i antioksidativnu vrijednost pojedinog povrća te osigurati povećanje konkurentnosti obiteljskog poljoprivrednog gospodarstva uvođenjem novih tehnologija u uzgoju. Također, treba utvrditi pogodnost tla za sadnju povrćarskih kultura.

Povrće je osnova zdrave i dobro usklađene prehrane jer obiluje nizom organizmu važnih tvari. To su namirnice niske kalorične vrijednosti i sadrže vitamine, mineralne tvari, biljne pigmente, alkaloidne, biljna vlakna i vodu. Povrće je prirodni izvor antioksidativnih tvari. Antioksidansi, primarni i sekundarni, su spojevi koji mogu odgoditi ili spriječiti oksidaciju lipida ili drugih molekula inhibirajući inicijaciju i/ili širenje lančanih reakcija.

Kod bolesnika s teškim oboljenjem mozga, stanice mozga koje proizvode neurotransmiter dopamin počinju odumirati i količina dopamina u mozgu se smanjuje. Bolesnici potom gube sposobnost pouzdane kontrole pokreta. Sve djelatne tvari u lijeku Levodopa djeluju u svrhu obnove razina dopamina u dijelovima mozga koji kontroliraju pokret. U pojedinim vrstama povrća (grahorice) prirodno postoji izvor levodope koja se pretvara u dopamin u mozgu.



### 3.1. Češnjak (*Allium sativum* L.)

Svojstva tla, tj. njegova fizikalna, kemijska i biološka svojstva integrirana u pogodnost tla za uzgoj češnjaka, uvjetuju pogodnost određenog ekotipa češnjaka za uzgoj. Prilagodba izbora ekotipa češnjaka pogodnosti tla može značajno utjecati na vrijednost češnjaka kao funkcionalne hrane.

U uzgoju češnjaka 2012. i 2013. godine na lokalitetu Livana analizirana su osnovna agrokemijska svojstva tla (tablica 7), ukupne koncentracije teških metala ekstrahiranih zlatotopkom (tablica 8) i raspoloživi teški metali ekstrahirani EDTA otopinom (tablica 9). U šest uzoraka biljnog materijala češnjaka analizirana je suha tvar, koncentracije makrohraniva N, P, K, Ca i Mg, koncentracija nitrata u svježem soku biljne tvari (tablica 10), koncentracija Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn izmjerena pomoću ICP-OES nakon razaranja u mikrovalnoj pećnici (tablica 11).

**Tablica 7.** Kemijske analize tla (Livana 2012. i 2013.)

Uzorak	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	AL-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100g	AL-K <sub>2</sub> O mg/100g	humus (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	Hy (cmol/kg)
2012.	6,22	5,23	9,7	18,29	1,60	-	3,15
2013.	7,19	6,86	42,4	33,87	1,88	1,23	-



### Ukupne koncentracije teških metala u tlu (mg/kg)

Unatoč razlikama osnovnih kemijskih svojstava tala u 2012. i 2013. godini, a posebice su različiti pH i raspoloživost P i K, nije bilo značajnijih razlika u koncentracijama esencijalnih i toksičnih teških metala. Jedina razlika je vidljiva kod koncentracije ukupnog Zn koja je bila nešto veća u kiselijem tlu iz 2013. godine (tablica 8).

**Tablica 8.** Ukupne koncentracije teških metala u tlu (mg/kg)

Uzorak	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2012.	0,30	13,18	33,7	16,86	27.360	682,3	27,5	13,75	49,79
2013.	0,44	14,25	37,4	21,18	29.670	664,1	29,4	17,21	71,63

Važno je napomenuti da su sve utvrđene koncentracije teških metala bile ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) utvrđenih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014.).

### Raspoložive koncentracije teških metala u tlu u mg/kg ekstrahirane s EDTA

Raspoložive koncentracije teških metala bile su očekivano niže od ukupnih, a utjecaj pH vrijednosti na pristupačnost pojedinih elemenata vidljiva je samo kod željeza, kroma i mangana. Naime, s obzirom na nižu pH vrijednost tla u 2012. godini, bilo je za očekivati da će biljci biti raspoložive veće koncentracije u odnosu na tlo u 2013. (tablica 9).

**Tablica 9.** Koncentracije raspoloživih teških metala u tlu (mg/kg)

Uzorak	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2012.	0,092	0,123	0,352	5,99	286	37,3	0,021	1,72	2,49
2013.	0,106	0,102	0,103	7,47	96	27,6	0,028	1,20	2,76

### Osnovne analize biljne tvari češnjaka

Kako bi slika proizvodnje bila potpuna, osim analize tla izvršena je i analiza šest različitih uzoraka češnjaka. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su sve koncentracije makroelemenata u očekivanim granicama za češnjak, a naročito je važno istaknuti da niti u jednom uzorku nisu utvrđene visoke koncentracije nitrata (tablica 10).

**Tablica 10.** Analiza biljne tvari češnjaka (u %)

Uzorak	ST	N	P	K	Ca	Mg	mg NO <sub>3</sub> /L
PFPN1	39,09	2,08	0,43	1,07	0,021	0,049	11
PFPN2	39,28	2,37	0,45	1,05	0,021	0,051	6
PFPN3	39,56	1,99	0,44	0,97	0,017	0,046	7
PFPN4	34,84	2,87	0,48	1,34	0,017	0,063	10
PFPN5	33,33	2,25	0,40	1,46	0,029	0,071	< 5
PFPN6	33,99	2,18	0,40	1,22	0,019	0,064	< 5

PFPN 1,2,3,4 - Slavonski ozimi eko tip 1,2,3,4. PFPN5 Presadnice iz kulture tkiva – ožiljene; PFPN6 - Presadnice iz kulture tkiva iz češnjeva. mg NO<sub>3</sub>/L svježeg ekstrakta soka češnjaka

#### Koncentracije esencijalnih i toksičnih teških metala (mg/kg)

Najveću koncentraciju Fe je ostvario PFPN3, a najmanju PFPN6, uz razliku od 13,61 mg/kg. Utvrđene su i slične koncentracije Zn uz najveću postignutu vrijednost kod PFPN2 (39,41 mg/kg). Vrijednosti koncentracije Mn i Cu su bile znatno niže (tablica 11.). PFPN6 je imao najveću koncentraciju Mn, a PFPN4 najveću koncentraciju Cu uz manju varijabilnost među uzorcima.

**Tablica 11.** Koncentracija teških metala u češnjaku (mg/kg)

Uzorak	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
PFPN1	0,017	0,037	0,381	8,25	38,05	10,36	0,203	1,81	0,000	37,74
PFPN2	0,033	0,022	0,361	9,02	36,13	10,15	0,252	2,12	0,056	39,41
PFPN3	0,027	0,032	0,402	7,84	40,16	10,22	0,193	1,70	0,054	36,92
PFPN4	0,157	0,035	0,374	10,28	37,37	13,88	0,566	1,59	0,000	38,46
PFPN5	0,082	0,029	0,309	8,63	30,94	15,38	0,065	0,39	0,049	36,56
PFPN6	0,000	0,028	0,265	7,79	26,55	16,49	0,000	0,39	0,013	29,56

PFPN 1,2,3,4 - Slavonski ozimi eko tip 1,2,3,4 PFPN5 - presadnice iz kulture tkiva – ožiljene; PFPN6 - presadnice iz kulture tkiva iz češnjeva

Treba istaknuti da je kod uzorka PFPN4 i PFPN5 utvrđena nešto viša koncentracija kadmija u češnjaku što je vjerojatno posljedica ekotipa i lučenja eskudata koji doprinose lakšem usvajanju kadmija. Tako je jedino koncentracija Cd u ekotipu PFPN4 bila iznad MDK, a sve ostale koncentracije toksičnih teških metala (tablica 11) bile su unutar granica propisanih Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/2012) i Uredbe Komisije (EZ) 1881/2006.

Istraživanja u prvoj godini pokazala su da je genetička raznolikost kultivara ozimog slavonskog češnjaka značajno utjecala na sadržaj askorbinske kiseline i ukupnu antioksidacijsku aktivnost. Ukupna antioksidacijska aktivnost bila je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem askorbinske kiseline ( $r=0,6495$ ;  $p=0,006$ ), dok između sadržaja ukupnih fenola i ukupne antioksidacijske aktivnosti nije bila utvrđena značajna povezanost. Kultivar 1 (PFO 1) imao je najveću antioksidacijsku aktivnost ( $8,006 \mu\text{mol Trolox/g svj. tv.}$ ) i najveći sadržaj askorbinske kiseline ( $8,5705 \text{ mg askorbinske kiseline/100 g svj. tv.}$ ), a time se pokazao kao najkvalitetniji od ispitivanih kultivara.

Miris i okus češnjaka potječe od alicina. Od ljekovitih tvari prisutna su eterična ulja, minerali (Na, K, Mg, Ca, P, Fe, S), aminokiseline, enzimi i vitamini (Parađiković, 2009.). Češnjak, ima značajnu ulogu u obrani ljudskog organizma od različitih bolesti i to zahvaljujući visokom sadržaju antioksidacijskih tvari (Kim i sur., 1997.). Nakon upotrebe češnjaka preko kože i dišnih organa izlučuje se alilsulfid, koji je neugodnog mirisa. Aminokiseline iz češnjaka utječu na sniženje razine štetnog kolesterola (LDL) u plazmi, odnosno na povišenje koncentracije zaštitnog kolesterola (HDL). Fenolni spojevi u češnjaku su hidroksicimetne kiseline (*p*-kumarinska, ferulinska, sinapinska i kafeinska kiselina).

**Askorbinska kiselina** ili vitamin C najjači je antioksidans među vitaminima topljivim u vodi. Vrlo je labilna molekula koja se u hrani može izgubiti prilikom obrade ili kuhanja. Najveći izvori askorbinske kiseline su peršinov list, paprika i kelj pupčar, dok je u češnjaku utvrđeno 18 mg u 100 g svježe tvari (Parađiković, 2009.)

**Fenolni spojevi** su sekundarni metaboliti prisutni u povrću, voću i žitaricama (Pietta i sur., 1998.) koji imaju veliku antioksidacijsku aktivnost i stoga sposobnost smanjenja oksidativnog oštećenja (Kähkönen i sur., 2003.). Češnjak sadrži fenolne spojeve koji imaju farmakološko značenje i prisutni su u vrlo velikim količinama. Češnjak je na drugom mjestu u poretku po sadržaju ukupnih fenola od 23 vrste povrća koje se najčešće konzumiraju (Vinson i sur., 1998.). Neki proizvodi od češnjaka sadrže veću koncentraciju polifenola u odnosu na svježi češnjak (Sato i sur., 2006.; Park i sur., 2009.). Fenolne spojeve u češnjaku i luku kvantificirali su Gorinstein i sur. (2008.). Dokazali su da je zbroj hidroksicimetnih kiselina (*p*-kumarinska, ferulinska, sinapinska i kafeinska kiselina) dva puta veći u češnjaku nego u luku.

### Antioksidacijska aktivnost

Antioksidansi su spojevi koji mogu odgoditi ili spriječiti oksidaciju lipida ili drugih molekula inhibirajući inicijaciju ili širenje lančanih reakcija (Velioglu i sur., 1998.). Imaju veliku važnost u sprječavanju oksidativnog stresa i štite metabolizam od visoko reaktivnih kisikovih jedinki koje mogu uzrokovati degenerativne bolesti ili oštetiti stanice u ljudskom organizmu (Helen i sur. 2000.). Antioksidacijska aktivnost češnjaka ponajprije se pripisuje sumpornim spojevima i njegovim pretečama. Veza između ukupnih fenola i antioksidacijske aktivnosti u biljkama vrlo je specifična (Stratil i sur., 2006.). Mjerenjem antioksidacijske aktivnosti i ukupnih fenola svježeg uzorka češnjaka utvrđena je puno veća koncentracija fenola od antioksidacijske aktivnosti (Quisti i sur., 2010.).

### Antioksidativni status sorte češnjaka Slavonski ozimi

Sadržaj ukupne askorbinske kiseline određuje se metodom spektrofotometrije prema Benderitter i sur. (1998). Apsorbancija priređenih uzoraka određuje se pri 520 nm, a koncentracija ukupne askorbinske kiseline u vodenim ekstraktima češnjaka računa se iz kalibracijskog pravca u kojem se askorbinska kiselina koristi kao standard.

Koncentracija ukupnih fenolnih spojeva određuje se spektrofotometrijski, metodom po Folin-Ciocalteu (Singleton i Rossi, 1965.). Metoda se bazira na reakciji Folin-Ciocalteu reagensa (kompleks fosfomolibdenske-fosfovolframske kiseline) s reducirajućim reagensom (fenolni spoj) pri čemu dolazi do pojave plave boje. Apsorbancija uzoraka određuje se pri 765 nm, a sadržaj ukupnih fenola u vodenim ekstraktima češnjaka računa se iz kalibracijskog pravca u kojem se galna kiselina koristi kao standard.

Ukupna antioksidacijska aktivnost vodenih ekstrakata češnjaka određuje se metodom po Brand-Williamsu (Brand-Williams i sur., 1995.) koja se zasniva na redukciji DPPH• (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikala. Prati se reakcija stabilnog radikala 1,1-difenil-2-pikrilhidrazila (DPPH•) i uzorka u kojem se mjeri antioksidacijska aktivnost.

### Rezultati provedenih istraživanja

#### *Prosječna masa lukovice češnjaka*

Najveću prosječnu masu lukovice imao je kultivar PFO 4 i iznosila je 58,82 g, no ta se vrijednost nije statistički značajno razlikovala od prosječnih masa lukovica ostalih kultivara (kultivar PFO 1 - 48,55 g; PFO 2 - 48,46 g; PFO 3 - 45,65 g).

#### *Prosječan broj češnjeva u lukovici*

Od morfoloških parametara određen je broj češnjeva u lukovici i masa lukovica ozimog slavonskog češnjaka. Prosječan broj češnjeva u lukovici imali su PFO 1 (18,12)



i PFO 2 (18,75), no nije bio značajno veći od prosječnog broja češnjeva kod ostalih kultivara (PFO 3 - 17,25; PFO 4 - 14,50).

Najveću masu (58,82 g), ali i najmanji broj češnjeva u lukovici (14,50) imao je kultivar PFO 4, što znači da su njegovi češnjevi bili najveći. Kultivari PFO 1, PFO 2 i PFO 3 imali su gotovo jednaku masu i broj češnjeva u lukovici. Haciseferoğulları i sur. (2004.) u istraživanjima fizikalnih i kemijskih svojstava češnjaka navode da je 86 % ispitivanih češnjaka imalo masu od 25 do 50 g, dok je prosječna masa lukovice bila 32,81 g. Prosječan broj češnjeva u lukovici bio je 17,56, a 88 % lukovica češnjaka imalo je 15-23 češnja u lukovici. Također, Alpers (2009.) navodi da jedan češanj može težiti od 1,5 do 3 g. Dobiveni podatci o prosječnoj masi i broju češnjeva u četiri ozima slavonska češnjaka ne razlikuju se značajno od podataka dobivenih u spomenutim istraživanjima.

#### *Ukupna koncentracija askorbinske kiseline u češnjaku*

Najveću koncentraciju askorbinske kiseline imao je PFO 1 (8,57 mg /100 g svježe tvari) i ta se vrijednost nije statistički značajno razlikovala od koncentracije askorbinske kiseline kod PFO 4 (7,47 mg /100 g svježe tvari). PFO 3 je imao nešto nižu koncentraciju askorbinske kiseline (6,38 mg /100 g svježe tvari) koja se nije značajno razlikovala od vrijednosti kod PFO 4. PFO 2 je imao dvostruko manju koncentraciju askorbinske kiseline u odnosu na ostale kultivare (3,82 mg /100 g svježe tvari).

Askorbinska kiselina je također jedan od važnih ne-fenolnih antioksidansa prisutnih u češnjaku. U ovom istraživanju utvrđena je značajna pozitivna korelacija između ukupne antioksidacijske aktivnosti i koncentracije askorbinske kiseline ( $r^2=0,64$ ;  $p=0,006$ ). U istraživanju koje su proveli Bahorun i sur. (2004.) određeni su sadržaji askorbinske kiseline različitog povrća i nije pronađena značajna veza između antioksidacijske aktivnosti i askorbinske kiseline. Slična istraživanja su provedena i ranije te je dokazano da askorbinska kiselina vrlo malo ili nimalo utječe na antioksidacijsku aktivnost voća i povrća (Gardner i sur., 2000; Szeto i sur., 2002.). Leonard i sur. (2002.) utvrdili su u svježem češnjaku vrlo nizak sadržaj askorbinske kiseline (15,3 mg/100 g) u odnosu na drugo ispitivano voće i povrće. Sadržaj askorbinske kiseline u voću i povrću ovisi o različitim faktorima kao što su razlike u genotipu, klimatski uvjeti tijekom uzgoja, različiti načini berbe i uvjeti skladištenja (Lee i Kader, 2000.). Visok intenzitet svjetla i sušni uvjeti također uzrokuju povećanje sadržaja askorbinske kiseline (Reddy i sur., 2004.). Gorinstein i sur. (2008.) u svom su istraživanju koristili povrće iz roda *Allium* i utvrdili su da češnjak ima najmanju koncentraciju askorbinske kiseline (0,74 mg/g suhe tvari) u odnosu na dvije druge vrste luka.

#### *Ukupna koncentracija fenolnih spojeva u češnjaku*

Kultivar PFO 2 je imao najveću koncentraciju fenolnih spojeva (5,05 mg galne kiseline/g svježe tvari), no nije bila značajno veća od koncentracije fenolnih spojeva kod ostalih kultivara.

Sadržaj fenolnih spojeva u biljkama ovisi o unutarnjim genetičkim (rod, vrsta, kultivar) i vanjskim (okolišni, uvjeti skladištenja) faktorima (Rapisarda, 1999.). Beato i sur. (2011.) su utvrdili da genotip ima značajan utjecaj na sadržaj ukupnih fenola i ferulne kiseline u češnjaku. Ukupni sadržaj fenolnih spojeva varirao je od 3,4-10,8 mg galne kiseline/g suhe tvari. U ovom istraživanju nije utvrđen značajan utjecaj genotipa kultivara na sadržaj ukupnih fenolnih spojeva u slavonskom ozimom češnjaku jer se sadržaji ukupnih fenolnih spojeva sva četiri kultivara ozimog slavonskog češnjaka nisu značajno razlikovali (5,05-4,43 mg galne kiseline/g svježe tvari). Dobivene rezultate djelomično objašnjava i što su sva četiri kultivara ozimog slavonskog češnjaka uzgojena na istoj lokaciji. Gorinstein i sur. (2005.) su dokazali da postoji razlika u sadržaju fenolnih spojeva između češnjaka posađenog na različitim lokacijama. U nekim vrstama roda *Allium* također je dokazano da genotip i lokacija utječu na ukupan sadržaj fenolnih spojeva i flavonoida (Rodrigues i sur., 2011.). Quisti i sur. (2010.) su ispitali sadržaj ukupnih fenolnih spojeva na svježem i suhom češnjaku, a rezultati koje su dobili pokazali su da je svježiji češnjak imao 61,44 mg galne kiseline/g svježe tvari, dok je suhi češnjak imao značajno veći sadržaj fenolnih spojeva, čak 367,60 mg galne kiseline/g suhe tvari. Tepe i sur. (2005.) mjerili su antioksidacijsku aktivnost pet sorti češnjaka na području Turske te su dobili vrijednosti koje se nisu statistički značajno razlikovale.



### *Ukupna antioksidacijska aktivnost češnjaka*

Najveću antioksidacijsku aktivnost vodenih ekstrakata češnjaka imao je PFO 1 (8,006 µmol Trolox/g svježe tvari). Između ostala tri kultivara nije bilo statistički značajne razlike u antioksidacijskoj aktivnosti. Ukupna antioksidacijska aktivnost vodenih ekstrakata češnjaka bila je u značajnoj pozitivnoj korelaciji s ukupnom koncentracijom askorbinske kiseline ( $r^2=0,64$ ;  $p=0,006$ ).

Dosadašnja istraživanja su pokazala proturječne podatke o povezanosti ukupne antioksidacijske aktivnosti i koncentracije fenolnih spojeva. Stratil i sur. (2006.) dokazali su da je veza između fenolnih spojeva i antioksidacijske aktivnosti u biljkama vrlo značajna i pozitivna, dok su drugi autori utvrdili nizak stupanj povezanosti između fenola i antioksidacijske aktivnosti, odnosno uopće nisu utvrdili značajnu vezu (Turkmen, 2007.; Vasco i sur., 2008.). U ovome istraživanju koncentracije ukupnih fenolnih spojeva sva četiri kultivara ozimog slavonskog češnjaka nisu se značajno razlikovale i nisu bile u značajnoj pozitivnoj vezi s ukupnom antioksidacijskom aktivnošću. Bayili i sur. (2011.) su pokazali da češnjak ima najveću ukupnu antioksidacijsku aktivnost od svih istraživanih vrsta povrća, što nije bilo u skladu sa sadržajem ukupnih fenola koji je bio niži nego u drugim vrstama s manjom antioksidacijskom aktivnošću. To ukazuje na važnu ulogu ne-fenolnih spojeva kao što su organo-sumporne komponente, od kojih najviše S-alkil-L-cistein sulfoksidi i ostalih ne-fenolnih spojeva koji sudjeluju u determinaciji ukupne antioksidacijske aktivnosti češnjaka (Amagese i sur., 2001.; Borek, 2001.). Slaba korelacija između ukupne antioksidacijske aktivnosti i ukupnog sadržaja fenolnih spojeva pokazuje nam raznolikost antioksidansa prisutnih u biljkama, čak i kod kultivara ista vrste (Kähkönen i sur., 1999.).

## **3.2. Paprika (*Capsicum annum* L.)**

Prinos ploda paprike, kao i njegova kvaliteta pod značajnim su utjecajem niza faktora kao što su gnojidba i različiti agroekološki uvjeti. Među njima su najvažniji temperatura, relativna vlaga zraka te zaslanjenost tla ili EC (konduktivitet) hranjive otopine u slučaju hidroponskog uzgoja koji značajno može smanjiti prinos. Visoki EC utječe i na usvajanje hraniva tj. njihov transport u biljci te dolazi do nedostatka pojedinih makro- i mikroelemenata, kao i smanjenja tržišnog prinosa ploda kod rajčice (Dorai i sur., 2001.), a slično je i kod paprike. Transport pojedinih elemenata, a naročito kalcija ksilemom, je ograničen zbog nerazvijenosti ksilemske mreže u distalnom dijelu ploda. Posljedično, koncentracija Ca najniža je u tom dijelu biljke. Nedostatak Ca u plodu manifestira se kao pojava vršne truleži ploda (BER – blossom-end rot) koji je jedan od simptoma oksidativnog stresa biljke uzrokovanog različitim okolišnim

čimbenicima (Saure, 2001.) Prema tome, u slučaju nepovoljnih uvjeta kao što su visoka temperatura, relativna vlaga zraka i stopa transpiracije te ostalih uzroka stresa vrlo je važna antioksidativna aktivnost, tj. odgovor biljke na oksidativni stres. Za antioksidativnu aktivnost biljke odgovorne su različite fiziološki aktivne tvari, među kojima je i aminokiselina prolin koja se u određenoj količini nalazi u biljnom tkivu, a ima sposobnost uklanjanja slobodnih radikala nakupljenih u uvjetima stresa (Kaul i sur., 2006.).

Biostimulatori koji sadrže aminokiseline, polisaharide, vitamine i minerale te proteine pomažu biljci tijekom rasta i razvoja korijena i nadzemnog dijela (Parađiković i sur. 2008.; Vinković i sur., 2009.), a biljke tretirane ovakvim biostimulatorima brže se oporavljaju od posljedica oksidativnog stresa (Berlyn i Sivaramakrishnan, 1996.; Maini, 2006.). Primjenom biostimulatora u uzgoju rajčice, čiji su glavni sastojci aminokiseline (prolin, triptofan, arginin, asparagin), značajno se poboljšava rast i razvoj korijena i nadzemnih organa poslije presađivanja koje uzorkuje stres za biljku (Vinković i sur., 2009.). Prema Parađiković i sur. (2010.; 2013.) utvrđeno je da je tretman biostimulatorima utjecao na značajno veću ( $P \geq 0,05$ ) koncentraciju Ca, Mg, Fe i Mn u plodu paprike tijekom vegetacije. Biostimulatori nisu utjecali na koncentraciju N, P, K i Zn u plodu. Također, značajno veća koncentracija N, Ca, Mg, Fe i Mn u plodu zabilježena je kod hibrida Blondy F1 u usporedbi s hibridom Century F1 (tablica 12). Koncentracija P i K u listu bila je značajno veća kod netretiranih biljaka paprike, dok je značajno veća koncentracija Zn u listu zabilježena kod tretiranih biljaka paprike (tablica 13). Koncentracija N, Ca, Mg, Fe i Mn u listu nisu bile pod utjecajem tretmana biostimulatorima. Na kraju, koncentracije P, Mg i Zn bile su pod utjecajem hibrida te je zabilježena značajno veća koncentracija istih u listu kod hibrida Blondy F1 (tablica 13).

**Tablica 12.** Koncentracija elemenata u plodu paprike pod utjecajem tretmana biostimulatorima i hibrida (vrijednosti s različitim slovima statistički se značajno razlikuju)

Faktor	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Zn mg/kg
Biostimulatori	2,273 <sup>a</sup>	0,436 <sup>a</sup>	2,927 <sup>a</sup>	0,065 <sup>a</sup>	0,138 <sup>a</sup>	42,71 <sup>a</sup>	17,24 <sup>a</sup>	14,88 <sup>a</sup>
Kontrola	2,194 <sup>a</sup>	0,440 <sup>a</sup>	2,847 <sup>a</sup>	0,055 <sup>b</sup>	0,131 <sup>b</sup>	37,18 <sup>b</sup>	19,77 <sup>b</sup>	13,48 <sup>a</sup>
Blondy F1	2,309 <sup>a</sup>	0,443 <sup>a</sup>	2,859 <sup>a</sup>	0,069 <sup>a</sup>	0,139 <sup>a</sup>	41,769 <sup>a</sup>	19,431 <sup>a</sup>	13,994 <sup>a</sup>
Century F1	2,158 <sup>b</sup>	0,433 <sup>a</sup>	2,915 <sup>a</sup>	0,050 <sup>b</sup>	0,130 <sup>b</sup>	38,138 <sup>b</sup>	17,588 <sup>b</sup>	14,375 <sup>a</sup>

**Tablica 13.** Koncentracija elemenata u listu paprike pod utjecajem tretmana biostimulatorima i hibrida (vrijednosti s različitim slovima statistički se značajno razlikuju)

Faktor	N%	P%	K%	Ca%	Mg%	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Zn mg/kg
Biostimulatori	3,174 <sup>a</sup>	0,368 <sup>b</sup>	5,524 <sup>b</sup>	0,871 <sup>a</sup>	0,862 <sup>a</sup>	51,70 <sup>a</sup>	128,63 <sup>a</sup>	21,84 <sup>a</sup>
Kontrola	3,170 <sup>a</sup>	0,489 <sup>a</sup>	5,802 <sup>a</sup>	0,850 <sup>a</sup>	0,831 <sup>a</sup>	50,06 <sup>a</sup>	122,33 <sup>a</sup>	14,70 <sup>b</sup>
Blondy F1	3,179 <sup>a</sup>	0,381 <sup>a</sup>	5,613 <sup>a</sup>	0,908 <sup>a</sup>	0,880 <sup>a</sup>	52,61 <sup>a</sup>	123,07 <sup>a</sup>	21,01 <sup>a</sup>
Century F1	3,166 <sup>a</sup>	0,476 <sup>b</sup>	5,713 <sup>a</sup>	0,813 <sup>a</sup>	0,812 <sup>b</sup>	49,15 <sup>a</sup>	127,89 <sup>a</sup>	15,53 <sup>b</sup>

Za antioksidativni status biljke odgovorne su različite fiziološki aktivne tvari kao što su vitamini C i E, provitamin A te karotenoidi. Plodovi paprike također sadrže različite fenole i flavonoide koji sudjeluju u odgovoru paprike na oksidativni stres. Kod paprike je dokazano da je sadržaj fenola i vitamina C u ekstraktu ploda u pozitivnoj korelaciji s antioksidativnim statusom, što je dokaz da oba sudjeluju u fiziološkim mehanizmima odgovora biljke na stres. Također, sposobnost uklanjanja slobodnih radikala, koji se nakupljaju u uvjetima stresa, ima i aminokiselina prolin koja se u određenoj količini nalazi u biljnom tkivu. Osim aminokiselina, korišteni biostimulatori sadrže huminske kiseline koje mogu poboljšati usvajanje mineralnih hraniva N, P, Ca, K, Mg, Fe, Zn i Cu. Poboljšano usvajanje kalcija u ovom istraživanju vidljivo je po smanjenju pojave BER plodova. Također, kako je prije opisano, smanjena pojava BER plodova vjerojatno je posljedica i veće sposobnosti ploda u uklanjanju slobodnih radikala dodatkom prije opisanih aminokiselina u obliku biostimulatora, a zajedno s poboljšanim usvajanjem hraniva u konačnici je ostvaren veći komercijalni prinos u usporedbi s netretiranim biljkama paprike. Antioksidativni status (izražen u TEAC i postotku neutralizacije DPPH radikala) prikazan je u tablici 14 (Parađiković, 2012.).

Antioksidativna aktivnost ekstrakata ploda paprike bila je značajno različita ovisno o tretmanima i hibridima, ali ne i o tretmanu kod hibrida Blondy F1 (tablica 14). Ekstrakti ploda tretiranih biljaka paprike Century F1 imali su značajno veće TEAC vrijednosti u usporedbi s ekstraktima ploda netretiranih biljaka (tablica 14). Očekivano, utvrđena je značajna korelacija inhibicije DPPH radikala i sposobnosti njihovog uklanjanja ( $r=0,933^{**}$ ) izražene kao trolox ekvivalentna antioksidativna aktivnost (TEAC). Općenito, tretman biostimulatorima je značajno utjecao na poboljšanje antioksidativne aktivnosti u plodovima paprike tretiranih biljaka kod hibrida Century F1.

Značajna razlika u prinosu i broju plodova utvrđena je kod prve berbe u ovisnosti o hibridu i tretmanu te su oba svojstva bila veća kod tretiranih biljaka. U sljedeće četiri

berbe tretman nije utjecao na ispitivana svojstva, ali je broj plodova hibrida bio različit u trećoj i petoj berbi.

Tablica 14. Antioksidativna aktivnost, izražena kao prosječna trolox ekvivalentna antioksidativna aktivnost (TEAC;  $\mu\text{mol TEAC/g}$  svježeg ploda paprike) i postotak inhibicije DPPH radikala (%) u ekstraktima ploda paprike pod utjecajem tretmana biostimulativnim i hibrida paprike.

Varijanta tretiranja <i>Treatment (A)</i>	TEAC			Postotak inhibicije DPPH radikala <i>Inhibition percentage of DPPH radicals</i>		
	Blondy F1 (B1)	Century F1 (B2)	Prosjek Mean	Blondy F1 (B1)	Century F1 (B2)	Prosjek Mean
Tretman (A1) <i>Treated</i>	3,115	3,445	3,230	42,14	48,66	45,40
Kontrola (A2) <i>Control</i>	3,171	2,970	3,070	44,84	41,57	43,21
Prosjek Mean	3,093	3,207	3,150	43,49	45,12	44,31
TEAC						
LSD	Tretman (A) <i>Treatment</i>	Hibrid (B) <i>Hybrid</i>	Interakcije <i>Interactions</i>			
			A x B			
0,01	0,1108	0,1069	0,1411			
0,05	0,0604	0,0706	0,0890			
Postotak inhibicije DPPH radikala <i>Inhibition percentage of DPPH radicals</i>						
LSD	Tretman (A) <i>Treatment</i>	Hibrid (B) <i>Hybrid</i>	Interakcije <i>Interactions</i>			
			A x B			
0,01	4,5088	1,0071	4,4332			
0,05	2,4563	0,6648	2,4845			

### 3.3. Batat (*Ipomea batatas* L.)

Batat je bogat vlaknima, mineralnim tvarima, vitaminima i antioksidansima poput fenolnih kiselina, antocijana, tokoferola i  $\beta$ -karotena koji su važni za aktivnost mozga (Parkinsonova i Alzheimerova bolest i sl.) (Byamukama i sur., 2004.). Osim antioksidacijskog djelovanja, karotenoidi i fenolni spojevi također su odgovorni za različite karakteristične boje mesa batata (kremastu, žutu, narančastu i ljubičastu) (Teow i sur., 2007.). Batat je važan izvor ugljikohidrata te se preporučava dijabetičarima zbog niskog glikemijskog indeksa koji osigurava sporiju apsorpciju glukoze pa nema štetna stresa za organizam. Suvremena istraživanja u povrćarstvu, osim ostvarenja visokog prinosa, nastoje osigurati i rješenja za uzgoj kultivara koji sadrže povećani udio biološki aktivnih spojeva. Ciljana primjena mineralnih gnojiva može utjecati na nutritivnu vrijednost, ali i na sadržaj i sastav sekundarnih metabolita u biljci. Batat daje najbolje prinose na glinasto-pjeskovitim tlima slabije opskrbljenom humusom uz kiselost oko pH 6. Prije pripreme tla nužno je analizirati tlo kao osnovu optimalne gnojidbe.

Istraživanje utjecaja gnojidbe na prinos i sadržaj antioksidativnog statusa batata provedeno je i u Hrvatskoj na proizvodnoj površini u okolici Varaždina. Istraživanje je provedeno na dvije sorte batata (Boniato i BAT 1) koje su gnojene s dvije različite količine gnojiva 500 kg/ha NPK 7:14:21 i 1000 kg NPK 7:14:21 uz dodatak  $K_2SO_4$  radi postizanja omjera N:K 1:3 i N:K 1:6, te je utvrđeno da gnojidba nije imala znatan utjecaj na promatrane parametre vegetativnog rasta. Utvrđene su znatne razlike u broju vriježa i broju listova. Narančasta sorta ostvarila je znatno veći prinos od crvene sorte (2,167 u odnosu na 1,573 kg/biljci). Gnojidba s 1000 kg NPK 7:14:21 rezultirala je znatno većim prinosom. Intenzivnija gnojidba kalijem utječe na povećanje prinosa batata što je opravdano s ekonomskog gledišta (Novak i sur., 2005.).

### 3.4. Tikva (*Cucurbita pepo* L. var. *oleifera*)

U 250 g tikva sadrži oko 50 kalorija, 1,76 g proteina, 12 g ugljikohidrata, 2 g vlakana i oko 0,17 g lipida (masti). Zrno tikve posebno je bogat izvor Mg, P, Cu, Fe i Mn. Važan sastojak zrna tikve su proteini. Zrno tikve sadrži i određenu količinu E vitamina koji je poznati antioksidans. Cucurbitin i L-triptofan su dvije važne aminokiseline pronađene u proteinima zrna tikve. Najčešće spominjano ljekovito svojstvo tikve je vezano za djelovanje tikvinog ulja pri regulaciji tegoba prouzrokovanih benignom hiperplazijom prostate (BHP). Količina dobivenog ulja kao i antioksidativni status tikve ovisi o tipu tla, kultivaru, kao i mineralnoj i organskoj gnojidbi.

Uljane tikve "Olivija" i "Olinka" s novosadskog instituta karakteriziraju visokim prinosom svježeg ploda (40-50 t/ha) i suhog zrna (600-800 kg/ha) te visokim sadržajem



ulja u zrnju (45-47 %). Ako se teoretski prinos ulja uljane tikve-golice od oko 500 kg/ha usporedi s prinosom ulja drugih uljarica, jasno je da prinos znatno zaostaje za našom tradicionalnom uljanom biljkom suncokretom. Imajući na umu da se u malim prešao-nama za dobivanje tikvinog ulja postižu manja iskorištenja (obično se od 100 kg zrna dobije oko 37 do 45 litara ulja), s hektara površine se može proizvesti oko 370 do 450 litara tikvinog ulja.

### 3.5. Divlji luk (*Allium ursinum* L.)

Alicin je podrijetlom iz češnjaka, a u manjim se količinama može pronaći kod drugih vrsta iz porodice *Alliaceae*. Golubev i sur. (2003.) proučavali su akumulaciju 11 mikroelemenata (Fe, Zn, Cu, Co, Mn, Ni, Pb, Cd, Sr, Cr, i Se) u sedam divljih vrsta luka roda *Allium*. Kod *Allium ursinum* i *A. flavescens* Bess. značajno je akumulirano pet mikroelemenata (Cr, Ni, Cu, Zn i Se) i također sadrže Fe, Co, Mn.

Osim alicina u ekstraktu medvjedeg luka prisutni su i metilalil- i dimetilditiosulfonat. U većoj mjeri prisutni su i homolozi ajoena (4,5,9-trithiadodeca-1,6,11-triene 9-oxide) te brojni flavonoidi. U istraživanju Galić (2008.) antioksidativna aktivnost u ekstraktima lista medvjedeg luka rasla je istim redoslijedom kao i količina fenola, što navodi na zaključak da su fenoli vjerojatno glavni nositelji antioksidativnog djelovanja u ekstraktima *Allium ursinum* L.



### 3.6. Bijeli šampinjon (*Agaricus bisporus*)

Prema Purves i sur. (2004.) i Smiderle FR. i sur. (2011.) gljive imaju nizak nivo prehrambene vrijednosti, ali posjeduju hranjive elemente polisaharidne strukture. U staničnim stjenkama nalaze se velike količine topivog 1/3 beta glukana, jednog od naj snažnijih prirodnih aktivatora i stimulatora imunološkog sustava. Prema Yilmaz i sur. (2003.) gljive su izvrstan izvor bjelančevina. Gljive se smatraju izvrsnim izvorom vitamina, minerala, masti, ugljikohidrata i aminokiselina.

### 3.7. Rajčica (*Lycopersicon esculentum* Mill.)

Likopen, crveni pigment, u najvećoj je koncentraciji u rajčici, zatim u crvenom grejpu, crvenoj naranči, lubenici. Likopen je snažan antioksidant koji neutralizira slobodne radikale, pogotovo kisikove slobodne radikale. Sintetizira se samo u biljnom tkivu, a najpostojaniji je biljni pigment u ljudskoj plazmi pa ima veliki značaj za zdravlje ljudi. Likopen postaje dostupniji kuhanjem rajčice. Kao antioksidant ima višestruko veću sposobnost hvatanja tj. neutralizacije slobodnih radikala od  $\beta$ -karotena i 10 × veću antioksidativnu aktivnost od vitamina E. Pomaže pri liječenju ateroskleroze, multiple skleroze, Parkinsonove bolesti, bolesti krvožilnog sustava.

### 3.8. Paprika (*Capsicum annum* L. var. *microcarpum*)

Kapsaicin je alkaloid ljutih paprika, a zajedno sa supstancom P sudjeluje u odašiljanju impulsa boli do mozga. Crveni plodovi paprike sadrže i rutin, koji je izvor vitamina P. Vitamin P ima zaštitnu ulogu u sprječavanju brze oksidacije askorbinske kiseline. Fiziološko djelovanje rutina ogleda se u regulaciji krvnog tlaka. Kapsaicin se koristi prvenstveno za olakšavanje boli i tegoba kod artritisa i dijabetičke neuropatije te reducira bol kod upale mišića, zglobova i živaca. Unos kapsaicina treba biti uz povećani oprez.

### 3.9. Kukuruz šećerac (*Zea mays* ssp. *saccharata*)

Kukuruz je dobar izvor dvaju vitamina B skupine, vitamina B1 i pantotenske kiseline, neophodnih za proizvodnju energije. Vitamin B1 sudjeluje i u sintezi vrlo značajnog neurotransmitera acetilkolina. Antioksidativna aktivnost kukuruza dodatno se povećava kuhanjem jer se oslobađa ferulička kiselina, tvar kojoj se zbog snažnog antioksidativnog djelovanja pripisuju antikarcinogena svojstva. Lutein i zeaksantin su biljni pigmenti iz porodice karotenoida koji daju žutu boju kukuruzu i imaju snažno antioksidativno djelovanje.

### 3.10. Grah (*Phaseolus vulgaris*)

Mahunarke sadrže velike količine aminokiseline lizina koji nedostaje žitaricama, a siromašne su aminokiselinama metioninom, triptofanom i cisteinom, kojima žitarice obiluju. Energetski sadržaj 100 g sirovog graha iznosi 333 kcal/1393 kJ. Od toga je 60 % ugljikohidrata, 23,6 % proteina i 0,8 % masti. Dobar je izvor Cu, Fe, P, Mn, Mg, Ca i Zn te vitamina folne kiseline, tiamina, piridoksina, vitamina K, riboflavina, pantotenske kiseline i niacina. Sadržaj vlakana je 25 g, šećera 2,2 g i fitosterola 127 mg. Grah ne sadrži gluten pa ga mogu koristiti oboljeli od glutenske enteropatije (celijakije).

Grah sadrži prirodni izvor levodope koja se u mozgu pretvara u dopamin te utječe na smanjenje tremora i ukočenosti pokreta kod neuromuskularnih bolesti i kod Parkinsonove bolesti.

### 3.11. Kelj pupčar (*Brassica oleracea var. gemmifera*)

Polifenoli su fenolni spojevi s vrlo značajnom antioksidativnom funkcijom koje nalazimo kod kelja pupčara, peršina, artičoke, paprike, brokule, šparoge, špinata i salate. Fenolni spojevi imaju posebno djelovanje na kontrolu tremora kod Parkinsonove bolesti. Metabolizam polifenola značajno utječe na ponašanje i metabolizam lijekova. Mnogi polifenoli su inhibitori enzima citokroma CYP450 koji sudjeluje u početnoj fazi razgradnje mnogih lijekova u jetri. Tako je primjerice kvercetin (sadržan u češnjaku, crvenom luku, artičokama i začinicima) inhibitor enzima CYP2C9 koji sudjeluje u razgradnji varfarina (lijeka koji se koristi kao antikoagulans i daje se kao terapija kod svih koji imaju potencijalnu opasnost nastanka tromba u krvnim žilama). Svi koji koriste varfarin trebaju oprezno konzumirati hranu s više kvercetina jer se tada varfarin usporeno razgrađuje i tako se povećava koncentracija u krvi.

## Literatura

1. Alpers, D. H. (2009.): Garlic and its potential for prevention of colorectal cancer and other conditions. *Curr Opin Gastroenterol.* 25(2):116-21.
2. Amagase, H., Petesch, B. L., Matsuura, H., Kasuga S., Itakura, Y. (2001.): Intake of garlic and its bioactive compounds. *J Nutr* (131):955-962.
3. Bahorun, T., Luximon-Ramma, A., Aruoma, O. I. (2004.): Total phenol, flavonoid, proanthocyanidin and vitamin C and antioxidant activities of Mauritian vegetables. *J Sci Food Agric* (84):1553-1561.
4. Bayili, R.G., Abdoul-Latif, F., Kone, O.H., Diao, M., Bassole, I. H. N., Dicko, M. H. (2011.): Phenolic compounds and antioxidant activities in some fruits and vegetables from Burkina Faso. *Afr J Biotechnol* (10):13543-13547.

5. Beato, V. M., Orgaz, F., Mansilla, F., Montañó, A. (2011.): Changes in phenolic compounds in garlic (*Allium sativum* L.) owing to the cultivar and location of growth. *Plant Foods Hum Nutr* (66):218-23.
6. Berlyn, G.P., Sivaramakrishnan, S. (1996.): The use of organic biostimulants to reduce fertilizer use, increase stress resistance and promote growth. In: Landis, T.D., South, D.B., tech. coords. National Proceedings 106-112.
7. Benderitter, M., Maupoil, V., Vergely, C., Dalloz, F., Rochette L. (1998.): Studies by electron paramagnetic resonance of the importance of iron in the hydroxyl scavenging properties of ascorbic acid in plasma: effects of iron chelators. *Fund Clin Pharmacol* (12):510-516.
8. Borek, C. (2001.): Antioxidant health effects of aged garlic extract. *J Nutr* (131):1010-5.
9. Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., Berset, C. (1995.): Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Leben Wiss Technol* (28):25-30.
10. Dorai, M., Papadopoulos, A.P., Gosselin, A. (2001.): Influence of electric conductivity management on greenhouse tomato yield and fruit quality. *Agronomie* 21: 367-383.
11. Gardner, P. T., White, T. A. C., McPhail, D. B., Duthie, G. G. (2000.): The relative contributions of vitamin C, carotenoid and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. *Food Chem* 68:471-474.
12. Gorinstein, S., Drzewiecki, J., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Najman, K., Jastrzebski, Z., Zachwieja, Z., Barton, H., Shtabsky, B., Katrich, E., Trakhtenberg, S. (2005.): Comparison of the bioactive compounds and the antioxidant potentials of fresh and cooked Polish, Ukrainian and Israeli garlic. *J Agric Food Chem* (53):2726-2732.
13. Haciseferoğulları, H., Özcan, M., Demir, F., Calışır, S. (2004.): Some nutritional and technological properties of garlic (*Allium sativum* L.). *J Food Eng* (68):463-469.
14. Helen, A., Rajasree, C.R., Krishnakumar, K, Augusti, K. T. (2000.): Antioxidant effect of onion oil (*Allium sativum* L.) on the damage induced by nicotine in rats as compared to alphotocopher. *Tox Lett* (116):61-68.
15. Kaul, S., Sharma, S.S., Mehta, I.K. (2008.): Free radical scavenging potential of L-proline: evidence from in vitro assays. *Amino Acids* 34: 315-320.
16. Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Jussi-Pekka, R., Kalevi, P., Tytti, S.K., Marina, H. (1999.): Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *J Agric Food Chem* (47): 3954-3962.

17. Kähkönen, MP, Heinämäki J, Ollilainen V, Heinonen M. (2003.): Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant activities. *J Sci Food Agric* (83): 1403-1411.
18. Kim, S. M., Kubota, K., Kobayashi, A. (1997.): Antioxidative activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Biosci Biotechnol Biochem* 61:1482-1485.
19. Lee, S. K., Kader, A. A. (2000.): Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharv Biol Techn* (20):207-220.
20. Leonard, S. S., Cutler, D., Ding, M., Vallyathan, V., Castranova, V., Shi, X. (2002.): Antioxidant properties of fruit and vegetable juices: more to the story than ascorbic acid. *Ann Clin Lab Sci* (32):193-200.
21. Lešić, R., Borošić, J., Butorac, I., Herak-Ćustić, M., Poljak, M., Romić, D. (2004.): Povrčarstvo II. dopunjeno izdanje. Zrinski d.d. Čakovec, 134-142 pp.
22. Maini, P. (2006.): The experience of the first biostimulant, based on aminoacids and peptides: a short retrospective review on the laboratory researches and the practical results. *Fertilitas Agrorum* 1(1): 29-43.
23. Novak, B., Žutić, I., Toth, N. (2005.): Utjecaj starosti i dužine reznica na prinose batata (*Ipomoea batatas*), Zbornik radova, XL. znanstveni skup hrvatskih agronoma s međunarodnim sudjelovanjem.
24. Nuutila, A. M., Puupponen-Pimiä, R., Aarni, M., Oksman-Caldentey, K. M. (2003.): Comparison of antioxidant activities of onion and garlic extracts by inhibition of lipid peroxidation and radical scavenging activity. *Food Chem.* 81:485-493.
25. Parađiković, N. (2009.): Opće i specijalno povrčarstvo. izdavač, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Tip. Osijek, 189-193 pp.
26. Parađiković, N., Vinković, T., Vinković Vrček, I., Žuntar, I., Bojić, M., Medić-Šarić, M. (2011.): Effect of natural biostimulants on yield and nutritional quality: an example of sweet yellow pepper plants (*Capsicum annuum* L.). *Journal of the science of food and agriculture.* 91: 2146-2152.
27. Parađiković, N., Vinković, T., Štolfa, I., Tkalec, M., Has-Schön, E., Andračić, I., Parađiković, L., Kraljićak, J. (2012.): Antioksidacijska aktivnost ozimog slavonskoga češnjaka (*Allium sativum* L.). *Poljoprivreda.* 18: 44-49
28. Parađiković, N., Vinković, T., Vinković Vrček, I., Teklić, T., Lončarić, R., Baličević, R. (2010.): Antioksidativna aktivnost i pojava vršne truleži ploda paprike pod utjecajem biostimulatora i hibrida. *Poljoprivreda.* 16: 20-24.

29. Parađiković, N., Teklić, T., Vinković, T., Kanižai, G., Lisjak, M., Mustapić-Karlić, J., Bućan, L. (2010.): The incidence of BER-affected tomato fruits under influence of the form of N fertilizer. *Journal of food agriculture & environment*. 8: 201-205.
30. Parađiković, N., Teklić, T., Vinković, T., Baličević, R., Lepeduš, H. (2008.): Influence of K excessive soil and plant supply on Ca deficiency in pepper fruits (*Capsicum annuum* L.). *Cereal research communications*. 36, 3 (S5): 1563-1566.
31. Parađiković, N., Hrlec, G., Horvat, D. (2004.): Residues of vinclozolin and procymidone after treatment of greenhouse grown lettuce, tomato and cucumber. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil & Plant Science*. 54: 241-248.
32. Pietta, P., Simonetti, P., Mauri, P. (1998.): Antioxidant activity of selected medicinal plants. *J Agri Food Chem*. 46:4487-4490.
33. Pietta, P. G. (2000.): Flavonoids as antioxidants. *J Nat Prod*. 63: 1035-1042.
34. Qusti, S. Y., Abo-khatwa, A. N., Bin Lahwa, M. A. (2010.): Screening of antioxidant activity and phenolic content of selected food items cited in the Holly Quran. *Journal of Biological Sciences*. 2:40-51
35. Rapisarda, P. (1999.): Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices *J Agri Food Chem* 47:4718-4723.
36. Reddy, A. R., Chaitanya, K. V., Vivekanandan, M. (2004.): Drought-induced response of photosynthesis and antioxidant metabolism in higher plants. *J Plant Physiol* (161):1189-1202.
37. Robards, K., Prenzler, P. D., Tucker, G., Swatsitang, P., Glover, W. (1999.): Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *J Agri Food Chem* 66:401-436.
38. Rodrigues, A. S., Pérez-Gregorio, M. R., García-Falcón, M. S., Simal-Gándara, J., Almeida, D. P. F. (2011.): Effect of meteorological conditions on antioxidant flavonoids in Portuguese cultivars of white and red onions. *Food Chem* (124):303–308.
39. Sato, E., Kohno, M., Hamano, H., Niwano, Y. (2006.): Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation. *Plant Foods Hum Nutr* (61): 157-160.
40. Saure, M.C. (2001.): Blossom-end rot of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) – a calcium- or stress related disorder? *Scientia Horticulturae* 90: 193-208.
41. Singleton, V. L., Rossi, J. A. (1965.): Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Eno. Vitic* (16):144-158.

42. Stratil, P., Klejdus, B., Kuban, V. (2006.): Determination of total content of phenolic compounds and their antioxidant activity in vegetables evaluation of spectrophotometric methods. *J Agric Food Chem* (54):607–616.
43. Szeto, Y. T., Tomlinson, B., Benzie, I. F. F. (2002.): Total antioxidant and ascorbic acid content of fresh fruits and vegetables: implications for dietary planning and food preservation. *Br J Nutr* (87):55–59.
44. Tepe, B., Sokmen, M., Akpulat, H. A., Sokmen, A. (2005.): In vitro antioxidant activities of the methanol extracts of five *Allium* species from Turkey. *Food Chem* (92):89–92.
45. Turkmen, N., Velioglu, Y. S., Sari, F., Polat, G. (2007.): Effect of extraction conditions on measured total polyphenol contents and antioxidant and antibacterial activities of black tea. *Molecules J* (2): 484-496.
46. Vasco, C., Ruales, J., Eldin, A. K. (2008.): Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chem* (111): 816-823.
47. Velioglu, Y. S., Mazza, G., Gao, L., Oomah, B. D. (1998.): Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits vegetables and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46(10):4113-4117
48. Vinson, J. A., Hao, Y., Su, X., Zubik, L. (1998.): Phenol antioxidant quantity and quality in foods: Vegetables. *J Agric Food Chem* (46):3630–3634.
49. Vinković, T., Parađiković, N., Teklić, T., Štolfa, I., Guberac, V., Vujić, D. (2009.): Utjecaj biostimulatora na rast i razvoj rajčice (*Lycopersicon esculentum* Mill) nakon presađivanja. Zbornik radova 44. hrvatskog i 4. međunarodnog simpozija agronoma: 459-463.

Vlatka Rozman

## 4. ZAŠTITA USKLADIŠTENIH PROIZVODA I KAKVOĆA HRANE



Gledano u svjetskim razmjerima, sigurnost odnosno kakvoća hrane sve je više pod povećalom potrošača. Često se događa da ako se na tržištu pronade prehrambeni proizvod upitne ili loše kakvoće jednog proizvođača, isti takav proizvod drugih proizvođača potrošači počnu vrlo selektivno kupovati, prestanu konzumirati ili se smanji prodaja. Takva lančana reakcija na tržištu hrane je zabrinjavajuća jer se u svjetskim razmjerima znatna financijska sredstva startno utroše da bi se neki proizvod stavio na tržište, a onda se još veća financijska sredstva izgube za saniranje šteta kada se na tržištu pronade neispravan proizvod. Kako bi se spriječile štete, važnije je uložiti veće financijske iznose na preventivne mjere pri čuvanju i skladištenju sirovina i gotovih prehrambenih proizvoda, pri uređenju skladišnih objekata, proizvodnih linija i trgovina. Hrana u trgovinama mora biti zdravstveno ispravna jer je to zahtjev kupaca i u skladu je s propisima. Stoga je potrebno svakodnevno ulaganje u poboljšanje cjelokupnih programa za sigurnost hrane i unaprjeđenije znanosti i prakse u ispunjavanju očekivanja potrošača (Hamel i Rozman, 2015., 2013.).

Zaštita uskladištenih proizvoda predstavlja skup svih preventivnih, kurativnih i integriranih mjera zaštite s ciljem sprječavanja i suzbijanja skladišnih štetnika u cjelokupnom procesu posliježetvenih tehnologija, od čuvanja sirovina i gotovih prehrambenih proizvoda u skladišnim objektima, proizvodnim pogonima, do trgovina s prehrambenim namirnicama. S obzirom na to da se danas sirovine i prehrambeni proizvodi trže diljem svijeta, samim tim postoji opravdana opasnost od širenja novih vrsta štetnika i u zemlje u kojima ih do sada nije bilo. Skladišni štetnici, a tu prvenstveno mislimo





na određene vrste štetnih kukaca, grinja i glodavca, predstavljaju konstantnu prijetnju u procesu proizvodnje hrane (Korunić, 1990.). To su kozmopolitski štetnici koji su se tijekom evolucije adaptirali na zatvorene objekte u kojima se nalaze prehrambeni proizvodi i sve što je za njih dostupna hrana. Kako bi se spriječila njihova distribucija, neophodno je znati o kojim se štetnicima radi, koje štete čine, kako prevenirati njihovu pojavu te na koji način ih suzbiti, a da kakvoća i sigurnost hrane ne bude upitna. Procjenjuje se da štete uzrokovane skladišnim štetnicima na žitaricama iznose 5-10 % u umjerenj klimi, dok u tropskoj klimi mogu doseći i 20-30 %.

#### **4.1. Prepoznavanje kontaminacije proizvoda štetnim kukcima i grinjama na osnovi simptoma štete**

Štetni kukci i grinje predstavljaju konstantnu prijetnju tijekom čuvanja proizvoda u skladišnim objektima, proizvodnim pogonima i trgovinama hranom. Njihovo prisustvo direktno uvjetuje gubitak na težini proizvoda zbog njihove prehrane prehrane, gubitak kvalitete proizvoda onečišćenjem ekskrecijskim produktima te izgrizanjem klice (ako se radi o sjemenskom materijalu). Neke vrste prenose bakterije i viruse potencijalno opasne po čovjeka i domaće životinje, potpomažu u širenju spora skladišnih gljivica u masi proizvoda, izazivaju alergijske reakcije kod ljudi i stoke te utiču na povišenje vlage i temperature uskladištenih proizvoda. Otkrivanje njihovih populacija u proizvodu nije uvijek ni jednostavan zadatak jer se najčešće radi o vrlo sitnim orga-

nizmima, čije prisustvo uočimo tek ako se masovno razmnože, a štete su već učinjene. Stoga je nužno znati na vrijeme prepoznati njihovu pojavu kako bi se zaustavio razvoj i smanjile moguće štete na uskladištenim proizvodima. Suzbijanje se u praksi često svodi na uporabu fumiganata, koji, osim pozitivnih, sve više pokazuju i negativne strane kao što je razaranje ozonskog omotača, pojava otpornosti štetnika, zaostajanje rezidua u namirnicama te kontaminacija ljudskog okoliša (Rozman, 2010.).

Simptomi šteta mogu biti vidljivi ako se može uočiti njihovo prisustvo na uskladištenom proizvodu ili nevidljivi, odnosno skriveni ako su se štetnici razvili unutar proizvoda, što znatno otežava njihovo uočavanje, te govorimo o skrivenoj kontaminaciji proizvoda. Vidljivi simptomi šteta pretpostavljaju prisustvo živih oblika skladišnih štetnika različitih razvojnih stadija u proizvodu (slike 1, 3, 4, 5), prisustvo ekskrecijskih produkata i fekalija te dijelova tijela štetnika u proizvodu (slika 4), prisustvo zapredotina i filta na proizvodu (slika 2), prisustvo karakterističnog mirisa pojedinih vrsta štetnika, prisustvo nagriženih i izjedenih dijelova proizvoda (slika 6), cijelog proizvoda te ambalaže, prisustvo lomljenih zrna, povišenu temperaturu proizvoda i povišenu vlagu proizvoda. Nevidljivi simptomi šteta pretpostavljaju da se štetnici nalaze unutar proizvoda (slike 5 i 7) i njihova pojava nije uočljiva vizualnim pregledom na terenu, već se štete uočavaju tek pregledom pod određenim povećanjem pomoću lupe ili se koriste posebne analitičke metode primjerene za skrivenu zarazu, kao što su inkubacijske metode, flotacijske metode, metode bojenja, metode prozirnosti, rendgenske metode, respiracijske metode te akustične metode utvrđivanja prisutnosti štetnih populacija pomoću zvuka. Za sve navedene analitičke metode pregledi se vrše u laboratoriju opremljenom za jednu od ovih vrsta dijagnostike.



Foto: Fields, P.

**Slika 1.** Štete od kukuruznog žiška na kukuruзу i žitnog kukuljičara na pšenici.

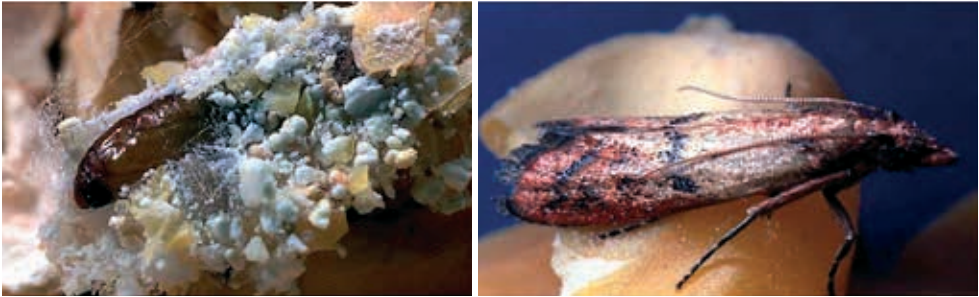


Foto: Fields, P.

**Slika 2.** Zapredena kukuljica i leptir bakrenastog moljca na kukuruзу.



Foto: Fields, P.

**Slika 3.** Kestenjasti brašnar na flipsu i u brašnu.

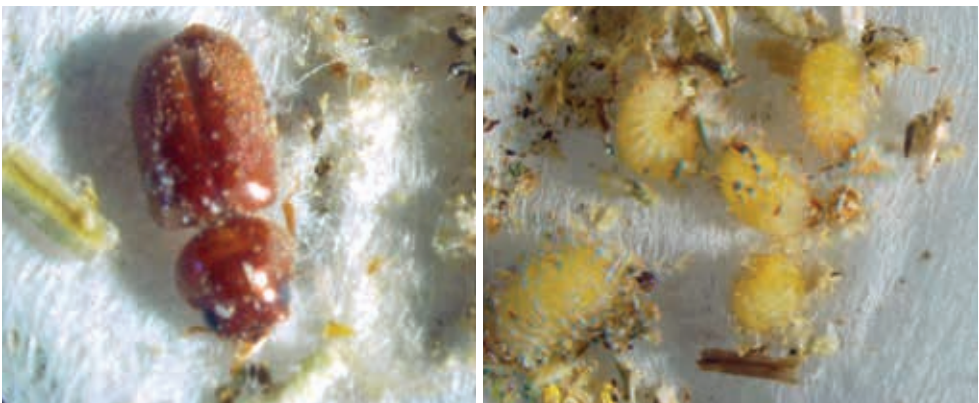


Foto: Rozman, V.

**Slika 4.** Krušar u vrećici čaja od kamilice (imago i ličinke s fekalijama).





Foto: Rozman, V.

**Slika 5.** Prašne uši u pšeničnom grizu.



Foto: Hamel, D.

**Slika 6.** Štete od gusjenice moljca na čokoladi s lješnjacima.



Foto: Fields, P.

**Slika 7.** Populacija brašnenih grinja na pšenici.

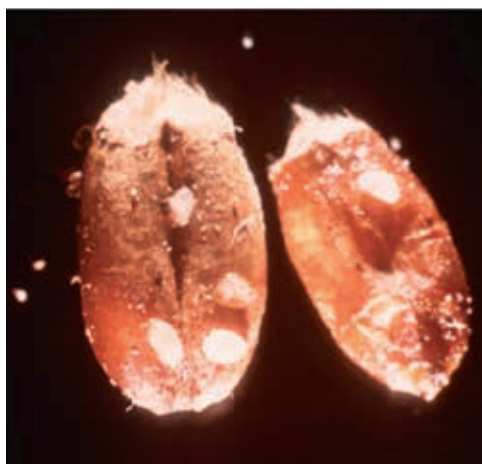


Foto: Fields, P.

## 4.2. Prepoznavanje kontaminacije proizvoda glodavcima

Kućni miš te sivi i crni štakor najčešće su vrste glodavaca koje kontaminiraju uskladištene proizvode i hranu. S obzirom na to da se radi o kozmopolitskim štetnim vrstama rasprostranjenim diljem svijeta koje na godišnjoj razini unište  $\frac{1}{3}$  ukupno proizvedene hrane, kažemo da je za ove štetnike postavljen nulti prag tolerancije, odnosno da ih se mora sustavno suzbijati. Osim što čine direktne štete izjedajući i zagađujući svojim urinom i izmetom poljoprivredne proizvode i hranu, opasni su prijenosnici

većeg broja zaraznih bolesti poput kuge, tifusa, boginja, dizenterije, trihineloze, salmoneloze, hepatitisa, hanta virusa i dr. U prošlom je stoljeću gotovo pola milijuna ljudi umrlo od nekih bolesti koje prenose glodavci. Jedna jedinka štakora može pojesti do 30 grama hrane dnevno dok miš može pojesti dva do četiri grama. Jedna jedinka miša dnevno izbacuje 40 do 100 fekalnih peleta i 100 kapljica urina, a jedinka štakora 20 do 50 fekalnih peleta i 14 ml urina dnevno. Štete čine i samim glodanjem radi skraćivanja prednjih zuba sjekutića koji konstantno rastu te na taj način mogu progristi materijale poput kartona, plastike, aluminijske, drvenih sanduka, jutjenih vreća i ostalih materijala u kojima hrana može biti ambalažirana. Najčešći znakovi prisutnosti glodavaca u skladišnim prostorima, pogonima za proizvodnju hrane te trgovinama su miris glodavca, izmet i urin, oštećenja od glodanja na robi i ambalaži, rupe u zidu i podu, utabane staze kretanja glodavaca, gnijezda glodavaca, dlake te mrtvi i živi primjerci. S obzirom na to da su omnivore, areal prehrane im je izrazito širok, te je za očekivati da će se nastaniti gdje god se nalazi ljudska i životinjska hrana. Noćne su životinje, dobro razvijenog osjeta mirisa i sluha, izvrsni su plivači i dobri penjači, lako se provlače kroz vrlo male otvore u podu, zidu ili na krovu. Imaju visoku stopu reprodukcije i vrlo dobro detektiraju miris i prisustvo ljudi. U pogone često ulaze na paletama skupa s proizvodom, kroz neprikladne otvore na zidovima i krovu skladišta ili pogona, zatim ventilacijske i kanalizacijske otvore, a nerijetko se nalaze i unutar samog proizvoda u vrećama ili kutijama. Suzbijanje, odnosno deratizacija se provodi rodenticidima na bazi antikoagulanata, odnosno pripremljenim mamcima prikladno postavljenim u deratizacijske kutije, kako ne bi došlo do neželjenog trovanja ljudi i životinja. Osim suzbijanja neophodno je postavljati i klopke i lovke radi rane detekcije glodavaca na terenu i kontrole provedbe deratizacije. Deratizaciju profesionalno na terenu obavljaju za to ovlaštene DDD službe. Potrebno je znati da je obaveza svih subjekata koji se bave proizvodnjom hrane suzbijanje glodavaca i da je suzbijanje glodavaca jedna od bitnih mjera u sustavima sigurnosti proizvodnje hrane kao što su HACCP, HALAL, KOSHER itd.

### **4.3. Mjere suzbijanja štetnika uskladištenih proizvoda i hrane**

U svijetu se suvremene mjere suzbijanja štetnika sve više baziraju na primjeni integriranih postupaka – integrirane mjere zaštite uskladištenih poljoprivrednih proizvoda (IZUPP), uz maksimalno izbjegavanje uporabe kemijskih – pesticidnih preparata. Poznato je da je to čitav niz mjera koje, ako se učinkovito provode, mogu reducirati uporabu pesticida, smanjiti otpornost štetnika, a što je najvažnije, umanjiti otrovnost za ljude te onečišćenje čovjekovog okoliša. Za suvremene mjere suzbijanja štetnika prvenstveno je potrebno poznavanje biologije i ekologije istih. Vrlo je važno i pravilno uzimanje uzoraka uskladištenih proizvoda, čime se utvrđuje kretanje popula-

cija, razvojnih oblika i brojnosti štetnika. Preporučuje se češće uzimati (jedan puta mjesečno) uzorke u manjoj količini (250-500 g), nego povremeno (2-3 puta godišnje) u velikim količinama (1-2 kg). Tehnika uzimanja uzoraka je bitna, najpovoljnija je tijekom prebacivanja zrna – eleviranja, kada se u određenim vremenskim razmacima uzima određena količina, odnosno uzimanjem uzoraka s gornje ili donje strane silo komora, što je manje efektivno glede preglednog stanja populacije štetnika. U podnim skladištima prema prethodnom programu, nacrtu i planu, uzorke treba uzimati u smjeru sjever-jug ili istok-zapad. Apsolutna procjena gustoće populacije određuje se brojem imaga/kg zrnatih proizvoda, odnosno brojem moljaca/m<sup>2</sup> zidnih ili podnih površina. Također je vrlo učinkovito i postavljanje raznih lovnih mamaka na bazi feromona za pojedine vrste kukaca, što je poseban program koji se vrlo mnogo koristi u svijetu. Praćenjem brojnosti populacije te određivanjem praga štetnosti i ekonomske opravdanosti, odabiru se vrste mjera suzbijanja, koje se dijele na fizikalne, biološke, i kemijske.

### **Fizikalne mjere**

Fizikalne mjere suzbijanja su postupci manipuliranja fizikalnim okolišem gdje se ne dozvoljava porast populacije štetnika ili se ona reducira odnosno potpuno eliminira. To je jedna od najstarijih mjera suzbijanja gdje je osnova bila dobro skladištiti sjeme - održati ga suhim i hladnim. U fizikalne mjere spadaju primjena niske i visoke temperature, modificirana atmosfera (koja se može ubrojiti i u kemijske mjere), mehaničke mjere, ionizacija te korištenje inertnih prašiva. Održavanjem niskih temperatura (5–15 °C) u uskladištenim proizvodima onemogućen je rast i razvoj kukaca i grinja, a također i mikroorganizama, disanje zrna je svedeno na minimum, čime se zaustavljaju negativni biološki čimbenici za gubitak kakvoće i kvantiteta. Smatramo da je to jedna od najučinkovitijih mjera kontroliranog čuvanja proizvoda, slična čuvanju prehrambenih namirnica u hladnjaku. Niske temperature postižu se metodom hlađenja, upuhivanjem hladnog zraka niske relativne vlažnosti (aktivna ventilacija) stacioniranim ili prijenosnim uređajima, ventiliranjem zrna vanjskim hladnim zrakom (2-10 °C) za vrijeme zimskih mjeseci. Primjena visoke temperature ubacivanjem vrućeg zraka (50-60 °C) zapravo je sterilizacija, koja se pokušala primjenjivati za suzbijanje štetnika u mlinovima i drugim prehrambeno-tehnološkim objektima, ali je visoka temperatura štetno djelovala na temperaturno osjetljive uređaje i građevinske dijelove. Sterilizacija zrna visokim temperaturama (solarna radijacija, visoko frekventni valovi, mikrovalovi i dr.) osjetljiva je operacija, posebice kod sjemenske robe zbog oštećenja klice. Ionizacija (gama zrakama i elektronski usmjerena ionizacija) se koristi u svijetu u manje komercijalne svrhe za sprječavanje klijanja krumpira i luka ili za sprječavanje razvoja mikroorganizama u raznim začinima i mesu. Nadalje, za manje količine hrane, a za suzbijanje štetnika koriste se i elektromagnetski valovi (ra-

dio valovi, infracrvene zrake te mikrovalovi). Međutim, pokusima je ustanovljeno da kukci mogu preživjeti ionizaciju, ali im je poremećen osjećaj za prehranu i fertilitet. Za suzbijanje štetnika učinkovite su i mehaničke mjere i to indirektno (manipulacija okoliša – zrna) i direktne (manipulacija kukaca). U indirektno mjere spadaju čišćenje zrna od primjesa (lom zrna, prašina, sjeme korova) čime je onemogućen razvoj sekundarnih vrsta kukaca, potom pneumatska manipulacija zrna, kada se postiže mortalitet kukaca, ili višekratno prebacivanje uskladištenog zrna. U direktne mehaničke mjere spada čitav niz održavanja pravilne sanitacije, uklanjanja zrna zaraženih kukcima te samih kukaca iz uskladištenih proizvoda ili prostora, kao i primjena entoletera u mlinovima. Primjena inertnih prašiva (glina, pijesak, zemlja, dijatomejska zemlja, silicijev aerogel, prašiva bez silicija) za suzbijanje skladišnih štetnika vrlo je učinkovita fizikalna mjera. Kod kukaca nastaje oštećenje kutikule kože, dolazi do desikacije (gubitak 60 % sadržaja vode ili 30 % ukupne težine) nakon čega oni ugibaju. Mnoge zemlje svijeta koriste ovu fizikalnu mjeru obilato (Australija, Kanada, SAD, Indija, Egipat, Kina i dr.). U našoj zemlji registrirani preparat komercijalnog imena «PROTECT-IT» (dijatomejska zemlja 90 % + amorfni silicijev dioksid 10 %) koristi se za zaprašivanje i prskanje zrnatih proizvoda i raznih površina u skladištima i prijevoznim sredstvima. Modificiranje atmosfere ili kontrolirana atmosfera u skladištima također je jedna od fizikalnih mjera borbe protiv štetnika, a bazira se na niskoj koncentraciji kisika dodavanjem ugljičnog dioksida ili dušika, kada se kontrolirano utječe na promjenu okoliša nepovoljnog za život, rast i razvoj kukaca te mikroorganizama, bez negativnog utjecaja na kakvoću uskladištenih proizvoda. U mjere kontrolirane atmosfere spada i hermetičko skladištenje. Sve ove mjere zahtijevaju maksimalnu zabrtvljenost objekata.

### **Biološke mjere**

Biološke mjere suzbijanja zapravo su «biološki insekticidi» gdje se štetna populacija u skladištima suzbija parazitima, predatorima ili patogenima (mikroorganizmi koji uzrokuju bolesti). One su učinkovite ako se kombiniraju s ostalim mjerama integrirane zaštite, kao sanitacija, aeracija, ekološki uvjeti u skladištima, poznavanje biologije štetnih kukaca i same biologije «bioloških insekticida». To je živi materijal koji je mnogo osjetljiviji od klasičnih insekticida, te je za njihovu uporabu potrebna praksa i iskustvo za izvođače koji provode biološke mjere suzbijanja. U parazite skladišnih kukaca spadaju parazitske osice opnokrilaca čije ženke napadaju jajašca, ličinke i lutke različitih vrsta domaćina. Od kukaca predatora koji napadaju skladišne štetnike najčešća je hemipteroidna vrsta *Xylocoris flavipes*. Utvrđeno je također da i grinje mogu biti predatori kukaca. Patogeni štetnih kukaca su bakterije, virusi, gljivice, protozoe i nematode. Od bakterija koriste se spore *Bacillus thuringiensis*, najčešće protiv moljaca i malog broja vrsta kornjaša. Biološke mjere zaštite, kao «biološki insekticidi» jedan



su od lanaca integriranih mjera i njihovo provođenje i uspjeh u suzbijanju štetnika limitirajućeg broja vrsta u skladištima ovisi i o provođenju drugih mjera, kao što su sanitacija, fumigacija, aeracija i dr.

### Kemijske mjere

Kemijske mjere suzbijanja štetnika u skladištima još uvijek su, pored svih nabrojanih drugih mjera, najučinkovitije. Radi se o primjeni insekticida, fumiganata i rodenticida. Ove mjere provode profesionalne DDD službe registrirane za obavljane dezinfekcije, dezinfekcije i deratizacije, a posebice fumigacije. Insekticidi koji su registrirani u našoj zemlji dijele se na biološke insekticide u koje spadaju biljni (piretrin+piperonil butoksid), mikrobiološki (*Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis*) i naturaliti (abamektin). Zatim biotehnički insekticidi kao što su regulatori razvoja kukaca (ciromazin, diflurbenzuron). Potom fenilpirazoli (fipronil), inertna prašiva (amorfni silicijski dioksid, diatomejska zemlja+amorfni silicijski dioksid), karbamati (bendiokarb), neonikotinoidi (acetamiprid, imidaklopid, klotianidin, thiametoksam), organofosforni insekticidi (azametifos, pirifos-metil), pirazoli (klorfenapir), piretroidi, odnosno sintetski piretrin (alfacipermetrin, cifenotrin+tetrametrin, ciflutrin, cipermetrin, cipermetrin+tetrametrin+piperonil butoksid, deltametrin, deltametrin+esbiotrin+piperonil butoksid, deltametrin+piperonil butoksid, D-fenotrin, etofenproks, lambda cihalotrin, permetrin, permetrin+esbiotrin, permetrin+esbiotrin+piperonil butoksid, permetrin+praletrin+piperonil butoksid, permetrin+tetrametrin+piperonil butoksid, sumitrin). Također postoje registrirane i mješavine insekticida iz različitih skupina (bendiokarb +tetrametrin+piperonil butoksid, deltametrin+pirproksifen, fipronil+piriproksifen, piretrin+piretroidi, piretrin+piperonil butoksid+cipermetrin). Fumiganti koji imaju dozvolu za rad su aluminijev fosfid, cijanovodik, dazomet, magnezijev fosfid. Rodenticidi koji se koriste u našoj zemlji su antikoagulanti prve generacije (klorfacinon, kumatetralil), antikoagulanti druge generacije (brodifakum, bromadiolon, difenakum, flokumafen). Registrirane su i mješavine različitih aktivnih tvari antikoagulanata druge generacije (bromadiolon+difenakum).

Prema zadnjoj publikaciji „Novine u DDD i ZUPP djelatnosti - Insekticidi, fumiganti i rodenticidi u prometu u Republici Hrvatskoj“ za suzbijanje štetnih kukaca, grinja i glodavaca u našoj zemlji ukupno je registrirano 198 preparata od čega su 114 insekticidi, 9 fumiganti i 75 rodenticidi (Korunić, 2014.).

## Literatura

1. Hamel, D., Rozman, V. (2015.): Štetnici u skladištima i trgovinama hranom te načini pronalaska. Zbornik radova seminara DDD i ZUPP 2015 – važnost u izvanrednim okolnostima. Korunić d.o.o. Zagreb. 225-230.
2. Hamel, D., Rozman, V. (2013.): Osvrt na 10. konferenciju o fumigantima i feromonima održanu u Indianapolisu, SAD, 16. - 18. svibnja 2012. Zbornik radova seminara DDD i ZUPP 2013 – novi izazovi. Korunić d.o.o. Zagreb. 181-188.
3. Fields P. (2000.): Canadian Grain storage CD-rom. Cereal Research Center, Agriculture and Agri-Food Canada.
4. Kalinović, I., Rozman, V. (2002.): Suvremeni pristup u suzbijanju štetnika u području zaštite uskladištenih poljoprivrednih proizvoda. Zbornik radova seminara DDD i ZUPP 2002 – Svijet i mi: 65-73.
5. Korunić, J. (2014.): Novine u DDD i ZUPP djelatnosti - Insekticidi, fumiganti i rodenticidi u prometu u Republici Hrvatskoj, 15. izdanje. Korunić d.o.o. Zagreb. 265 pp.
6. Korunić, Z. (1990.): Štetnici uskladištenih poljoprivrednih proizvoda, biologija, ekologija i suzbijanje. Zagreb. 220 pp.
7. Rozman, V. (2010.): Prepoznavanje insekata u skladištima prema nastalim štetama. Zbornik predavanja DDD Trajna edukacija za izvoditelje obvezatnih mjera dezinfekcije, dezinsekcije i deratizacije i osobe u nadzoru – Cjelovito (integralno) suzbijanje štetnika hrane, uskladištenih poljoprivrednih proizvoda, predmeta opće uporabe te muzejskih štetnika. Korunić d.o.o. Zagreb. 63-88.

Zlata Kralik

## 5. TEHNOLOGIJE OBOGAĆIVANJA ANIMALNIH PROIZVODA



### 5.1. UVOD

Osnovna uloga hrane je osiguravanje hranjivih tvari dovoljnih za podmirivanje nutritivnih potreba ljudi. Svaka je hrana funkcionalna na neki način jer osigurava okus, aromu i nutritivnu vrijednost (Hasler, 2002.). Međutim, u današnje vrijeme sve je više znanstvenih dokaza koji potvrđuju pretpostavke da određena hrana ili sastojci hrane imaju pozitivan fiziološki i psihološki utjecaj na zdravlje, uz to što osiguravaju osnovne hranjive tvari. Znanost o prehrani ne bavi se više samo osiguravanjem odgovarajuće prehrane i izbjegavanjem pothranjenosti i nedostatka hranjivih tvari, već se kreće u smjeru otkrivanja biološki aktivnih tvari u hrani koje imaju sposobnost poboljšanja zdravlja i smanjenja rizika od nastanka bolesti (Functional Foods, The European Food Information Council, 2006.).

Optimalna prehrana ljudi bazira se na poboljšanju kvalitete svakodnevnih obroka u pogledu sadržaja nutrijenata i nenutritivnih tvari, kao i drugih svojstava hrane koji pogoduju održanju zdravlja. Postizanje optimalne prehrane uporabom obogaćenih proizvoda ili funkcionalne hrane ima u cilju poboljšanje fizioloških funkcija svakog pojedinca (Ashwell, 2002.).

Pojam funkcionalne hrane prvi je put razvijen u Japanu osamdesetih godina prošlog stoljeća kao pokušaj odgovora zdravstvenih vlasti na rastuće troškove zdravstvene zaštite uzrokovane liječenjem kroničnih bolesti nastalih starenjem stanovništva. Komponente funkcionalne hrane ključ su njezinog povoljnog učinka na zdravlje. Tržište



nutraceutika, suplemenata i svih ostalih proizvoda koji se nalaze na granici lijeka i hrane ima rastući trend. Međutim, teško je odrediti čvrste granice konvencionalne, funkcionalne i organski proizvedene hrane. Čak i znanstvenici diljem svijeta imaju dilemu o uporabi ovih pojmova, stoga se u široki koncept funkcionalne hrane mogu ubrojiti (Mandić, 2007.):

- prirodno nutritivno vrijedna hrana
- hrana koja je obogaćena funkcionalnim sastojcima
- hrana iz koje su uklonjene određene tvari
- hrana u kojoj su izmijenjena svojstva pojedinih komponenata
- hrana u kojoj je bioraspoloživost jedne ili više komponenata modificirana
- sve kombinacije navedenih mogućnosti.

Definicija koja je prihvaćena u znanstvenim krugovima kada je riječ o funkcionalnoj hrani podrazumijeva da je hrana funkcionalna ako namirnica sadrži komponente ili dodatke koji pokazuju povoljno djelovanje na jednu ili više funkcija organizma i tako djeluju na poboljšanje općeg stanja organizma i zdravlja ili značajno utječu na smanjenje rizika od nastanka bolesti. Iako je ovo relativno nov termin, interes za terapijske mogućnosti hrane nije nov. Moglo bi se reći da se razvoj koncepta funkcionalne hrane bazira na hipotezi koja potječe još od Hipokrata, a glasi: "Neka tvoja hrana bude tvoj lijek i neka tvoj lijek bude tvoja hrana".

Važni funkcionalni sastojci peradskih proizvoda (jaja i mesa) na koje se daje naglasak u ovom poglavlju su n-3 ili omega-3 masne kiseline, selen, vitamin E, lutein i karnozin.

Na tržištu Republike Hrvatske osim konvencionalno proizvedenih jaja i mesa u različitim sustavima držanja peradi (kavezni, podni, ekološki i slično) prisutna su samo jaja obogaćena omega-3 masnim kiselinama. Činjenica je da uzgajivači (farmeri) uz suradnju sa znanstvenicima imaju velike mogućnosti proširiti asortiman svojih proizvoda te postati konkurentni na domaćem, europskom, ali i svjetskom tržištu životinjskih proizvoda.

## 5.2. Funkcionalni sastojci peradskih proizvoda

Najbolji izvor **omega-3 masnih kiselina** u životinjskom svijetu su inćuni, haringe, skuše, losos, sardine, jesetre, pastrve i tuna. Najvažnije omega-3 masne kiseline su eikozapenatenska (EPA, C20:5) i dokozahexaenska (DHA, C22:6). DHA je esencijalni sastojak fosfolipida staničnih membrana, posebno u mozgu i mrežnici oka, te je nužna za razvoj tih organa u djece i njihovo normalno funkcioniranje. Provode se mnoga istraživanja s ciljem utvrđivanja fizioloških učinaka omega-3 masnih kiselina na kronična oboljenja kao što su karcinom, artritis, psorijaza, Chronova bolest, kardiovaskularne bolesti, s tim da je najbolje potvrđena djelotvornost u zaštiti zdravlja srca (Hasler, 2002.). Neke od uloga omega-3 masnih kiselina u ljudskom organizmu su smanjenja razina kolesterola i triglicerida u krvi, krvnog tlaka, simptoma upale, zatim povoljan učinak na probavu, poboljšana učinkovitost imunog sustava, smanjenje alergijskih bolesti (Vass i sur., 2008.). Danas su na svjetskom tržištu prisutni meso i proizvodi od mesa, mlijeko i jaja obogaćeni omega-3 masnim kiselinama. Na sastav i sadržaj masnih kiselina u mesu i drugim animalnim proizvodima može se utjecati hranidbom životinja. Dodatkom ulja bogatih omega-3 masnim kiselinama u hranu za životinje povećava se njihov udio u tkivima, te prema tome i u proizvodima dobivenim od tako hranjenih životinja.

**Selen** je otkrio kemičar Berzelius 1818. godine u Švedskoj analizom ostataka nakon proizvodnje sumporne kiseline, a identificiran je kao toksični sastojak koji je uzrokovao trovanje radnika. Sve do sredine 20. stoljeća nije mu se pridavala velika važnost jer su bila poznata samo njegova toksična svojstva. Međutim, kasnije je utvrđeno da je Se esencijalni nutrijent (Ullrey, 1992.). Sastavni je dio 25 selenoproteina te enzima glutation peroksidaze i tioredoksin reduktaze i ima važnu ulogu u regulaciji raznih fizioloških funkcija u ljudskom organizmu. U prehranbeni lanac ulazi ugradnjom u biljne proteine u obliku aminokiselina selenometionina i selenocisteina (Surai, 2006.). Izvori Se u prehrani su kruh, žitarice, riba, jaja i meso. Kod potrošača u Europi primijećeno je smanjenje unosa Se u organizam, što rezultira smanjenom razinom Se u serumu i

krvi čija je posljedica lošije zdravlje i razvoj različitih bolesti (Reilly, 1998.). Istraživanja su pokazala da konzumacija animalnih proizvoda podrijetlom od životinja koje su hranjene dodatcima Se može biti učinkovit način povećanja razine Se u ljudi (Surai, 2006.). Novija istraživanja u peradarstvu baziraju se na uporabi selenom fortificiranih žitarica u hranidbi peradi kako bi se na prirodan način obogatili peradski proizvodi ovim antioksidansom (Hassan, 1990., Haug i sur., 2008.).

Evans i Bishop 1922. godine otkrili su mikronutrijent nužan za reprodukciju glodavaca i nazvali ga **vitamin E**. Vitamin E obuhvaća grupu tokoferola ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) i tokotrienola ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, $\delta$ -), od kojih  $\alpha$ -tokoferol ima najveću biološku aktivnost (Brigelius-Flohe i Traber, 1999.). Najviše  $\alpha$ -tokoferola ima u orašastim plodovima, sjemenkama, biljnim uljima, zelenom lisnatom povrću i žitaricama. Vitamin E topljiv je u mastima, a posebno je važan zbog svog antioksidativnog djelovanja u staničnim membranama gdje sprječava širenje reakcija slobodnih radikala (Herrera i Barbas, 2001.). Osim što štiti membrane stanica u cijelom tijelu, također štiti i masti u lipoproteinima niske gustoće (LDL) od oksidacije, čime djeluje na smanjenje rizika od razvoja kardiovaskularnih bolesti (Higdon, 2004.). Vitamina E kao antioksidans također ima ulogu u zaštiti staničnih tvorevina od štetnog djelovanja slobodnih radikala koji mogu uzrokovati razvoj raka te u zaštiti oka u starijoj dobi od nastanka mrena i drugih oštećenja uzrokovanih dugotrajnim djelovanjem oksidativnog stresa (National Institute of Health 2009.).

**Lutein** je biljni pigment koji zajedno sa svojim stereoisomerom zeaksantinom pripada ksantofilskoj skupini karotenoida. Skupina karotenoida obuhvaća preko 600 spojeva koji su podijeljeni na ksantofile i karotene. Ksantofili u molekuli sadrže kisik, dok su karoteni čisti ugljikovodici bez kisika u molekuli. Svi karotenoidi građeni su od 8 izoprenskih jedinica i sadrže 40 ugljikovih atoma. Za razliku od drugih karotenoida, ksantofili sadrže dvije hidroksilne skupine, po jednu na svakom kraju molekule, zbog čega je i njihova polarnost veća u odnosu na druge karotenoide (Golzar Adabi i sur., 2010.). Zbog prisustva hidroksilnih grupa na terminalnim prstenima, lutein nema provitaminsku aktivnost (vitamin A) u ljudskom organizmu (Simpson, 1983.), što je vjerojatno i razlog zašto je njegova potencijalna uloga u ljudskom zdravlju dugo bila zanemarivana (Granado i sur., 2003.). Kao i drugi karotenoidi, lutein je topljiv u mastima, te se u crijevima ugrađuje u hilomikrone koji ga prenose do jetre. U krvi ga u jednakim omjerima prenose lipoproteini male (LDL) i velike (HDL) gustoće (Parker, 1996.). Ljudski organizam ne može sintetizirati karotenoide te ih je potrebno unositi hranom. Lutein se u prirodi nalazi u slobodnom obliku ili u obliku mono- ili diestera (hidroksilne grupe esterificirane slobodnim masnim kiselinama; Granado i sur., 2003.). Lutein i zeaksantin najzastupljeniji su u tamnozelenom lisnatom povrću, kao što su špinat, kelj, raštika, salata, ali i u paprikama, mandarinama, kukuruzu i žumanjku jajeta (Sommerburg i sur., 1998.). Ono što ih čini jedinstvenim u odnosu na druge

karotenoide u ljudskom organizmu je njihova prisutnost u specifičnim tkivima oka. U hranidbi peradi lutein se koristio uglavnom kao sredstvo pigmentiranja kože, mesa i žumanjka jaja, međutim u novije vrijeme njegova uporaba u hranidbi ide u smjeru povećanja sadržaja luteina u žumanjku s ciljem proizvodnje jaja obogaćenih luteinom kao još jedne funkcionalne namirnice.

**Karnozin** je prvi put izolirao i opisao Gulewitsch 1900. godine (Guiotto i sur., 2005.). Karnozin je dipeptid topljiv u vodi koji nastaje sintezom iz  $\beta$ -alanina i  $\alpha$ -histidina pomoću enzima karnozin sintetaze u stanicama mozga i skeletnih mišića (Hipkiss, 1998.). Osim u mozgu i skeletnim mišićima, nalazi se i u srčanom mišiću, bubrezima, trbušnoj šupljini (Gariballa i Sinclair, 2000.). Karnozin se apsorbira u tankom crijevu specifičnim mehanizmom aktivnog transporta, a putem krvi se transportira do organa (Maikhunthod, 2003.). Utvrđeno je antioksidativno djelovanje karnozina u živom tkivu, mesu i mesnim proizvodima. Antioksidativna svojstva karnozina vjerojatno su rezultat njegove sposobnosti vezanja metalnih iona i uklanjanja nekoliko vrsta slobodnih radikala (slobodni kisik, vodikov peroksid, peroksil i hidroksil radikali). Sposoban je usporiti lipidnu oksidaciju uzrokovanu željezom bolje nego pojedinačne aminokiseline, koje su neučinkovite (Maikhunthod, 2003.). Karnozin pokazuje i puferska svojstva, poboljšava imunitet i djeluje kao neurotransmiter (Gariballa i Sinclair, 2000.). Na koncentraciju karnozina u skeletnim mišićima utječe više čimbenika: vrsta životinje, sastav smjesa, vrsta mišića (kod pilića bijelo meso je bogatije karnozinom u odnosu na tamno meso), dob životinje (Maikhunthod, 2003.). Dodatkom karnozina ili aminokiselina od kojih je on građen u hranu životinja raste njegov sadržaj u tkivima.

### 5.3. Obogaćivanje jaja funkcionalnim sastojcima

Jaje je vrlo zastupljena namirnica u prehrani ljudi. Jaje je bogato bjelančevinama visoke vrijednosti, mastima (fosfolipidi i nezasićene masne kiseline) te mineralima i vitaminima. Sadržaj kolesterola u jajima je relativno visok, 200 - 300 mg, i nalazi se u žumanjku. Žumanjak sadrži većinu kalorija (78 %), svu mast i polovicu bjelančevina, većinu kalcija, fosfora, željeza, cinka, vitamina B6, B12, A, folne kiseline, polovicu riboflavina i tiamina. Bjelanjak sadrži drugu polovicu bjelančevina koja nije u žumanjku i riboflavine (Froning, 2006.). U prehrani ljudi jaja se koriste od davnina kao lako dostupan izvor visokokvalitetnih i lakoprobavljivih bjelančevina čiji je aminokiselinski sastav gotovo idealno izbalansiran za potrebe ljudi. Također, jaja su važan izvor esencijalnih masnih kiselina, mineralnih tvari i vitamina (osim vitamina C) nužnih za normalno funkcioniranje organizma. Hranjive tvari jajeta u ljudskom organizmu iskoristive su u velikom postotku. Bjelančevine su iskoristive 97 %, masti 95 %, ugljikohidrati 98 %, a mineralne tvari 76 % (Kralik i sur., 2008.a). Sve navedeno potvrđuje dosadašnjih spoznaja i percepcije kokošjeg jajeta kao najsavršenije pri-



rodne namirnice. Međutim, zbog visokog sadržaja kolesterola godinama su vrijedile preporuke o smanjenoj potrošnji, a ponekad i potpunom izbjegavanju jaja u prehrani ljudi. Kako bi se poboljšao „image” jaja u javnosti, provedena su mnoga istraživanja s ciljem smanjenja sadržaja kolesterola i povećanja sadržaja drugih poželjnih sastojaka u jajima.

Zaključak je brojnih istraživanja da je nemoguće značajnije smanjiti sadržaj kolesterola u jajima bez negativnog utjecaja na proizvodnju (smanjen broj i masa jaja). Kolesterol i kolesteril esteri esencijalni su sastojci lipoproteina plazme, uključujući lipoproteine vrlo male gustoće (VLDL) koji su odgovorni za stvaranje žumanjka i odlažu se u njemu bez promjena, što bi moglo objasniti neuspješne pokušaje smanjivanja sadržaja kolesterola u jajima (Surai i Sparks, 2000.). Budući da je primarna uloga jajeta osiguranje hranjivih tvari za razvoj pilećeg embrija, među ostalim i kolesterola, pretpostavlja se da je nemogućnost smanjenja sadržaja kolesterola u žumanjku upravo posljedica njegove esencijalnosti za pravilan razvoj embrija. Iako se ranije vjerovalo da je konzumacija jaja povezana s porastom razine kolesterola u krvi i negativnim utjecajem na zdravlje krvožilnog sustava i srca, istraživanjima je utvrđeno da kolesterol iz hrane ne utječe značajno na razvoj ateroskleroze ili kardiovaskularnih bolesti (McNamara, 2000.), te da konzumacija do sedam jaja tjedno ne utječe na povećanje rizika od nastanka srčanog ili moždanog udara (Hu i sur., 1999.). U svom istraživanju Farrell (1998.) ističe da čak ni dugotrajna konzumacija većeg broja jaja ne uzrokuje nepovoljne promjene razine kolesterola i drugih lipidnih komponenata plazme. Također je dokazano da je kolesterol u plazmi ljudi većim dijelom endogenog podrijetla i da je crijevna apsorpcija kolesterola u zdravih ljudi ograničena kad je unos kolesterola hranom visok (Bourre i Galea, 2006.). Zbog svega navedenog kolesterol više ne bi trebao biti ograničavajući čimbenik konzumacije jaja, već bi jaja obogaćena funkcionalnim sastojcima trebala služiti kao sredstvo poboljšanja ljudskog zdravlja.

Ustanovljeno je da se masne kiseline u žumanjcima jaja mijenjaju značajno pod utjecajem sastava masti u hrani. Linolna kiselina (LA),  $\alpha$ -linolenska kiselina ( $\alpha$ LNA) i arahidonska kiselina (AA) su esencijalne masne kiseline za perad. Danas se veliki značaj pridaje eikozapentaenskoj kiselini (EPA) i dokozaheksaenskoj kiselini (DHA) koje se također smatraju esencijalnim za ljude. Ljudskom organizmu potrebno je dnevno 290-390 mg  $\alpha$ LNA i 100-200 mg EPA i DHA. Dodatkom 3 % ribljeg ulja u hranu za nesilice sadržaj EPA i DHA iznosi 19,53 mg/jajetu i 143,70 mg/jajetu (Meluzzi i sur., 2000.). Gonzales-Esquerra i Leeson (2000.) ističu da se dodatkom 6 % ribljeg ulja u hranu za nesilice povećava sadržaj EPA i DHA, ali i sadržaj ukupnih n-3 PUFA, koji iznosi u prosjeku 246 mg. Ako se kombiniraju ulja te se u smjesu za nesilice umjesto 6 % sunco-kretovog ulja (kontrolna skupina) dodaje riblje (2 %) i repičino (4 %) ulje, značajno će se povećati udio ukupnih n-3 PUFA (3,20 %) u žumanjku jajeta, dok će se udio ukupnih

n-6 PUFA smanjiti (17,40 %) u odnosu na kontrolnu skupinu jaja (n-3 PUFA=0,38 % i n-6 PUFA=23,80 %). Povećanjem n-3 PUFA i smanjenjem n-6 PUFA postiže se povoljniji omjer ovih masnih kiselina u jajima. U opisanom istraživanju omjer je kod kontrolne skupine iznosio 62,63 dok se u žumanjcima jaja pokusne skupine taj omjer statistički značajno smanjio na gotovo idealnih 5,44 (Škrtić i sur., 2007.)

Brojna istraživanja pokazala su da više koncentracije PUFA u jajima potiču lipidnu oksidaciju te nepovoljno djeluju na senzorska svojstva, kao i na kvalitetu jaja (Grashorn, 2005., Mohiti-Asli i sur., 2008.). Zbog toga se u hranu peradi dodaju antioksidansi, kao što su vitamin E, selen i lutein. Obogaćivanje jaja n-3 masnim kiselinama u kombinaciji s navedenim antioksidansima ima nekoliko prednosti. Vitamin E, lutein i selen štite DHA od oksidacije tijekom apsorpcije i metabolizma te na taj način sprječavaju stvaranje nepovoljnog „ribljeg“ okusa.

U hranu peradi selen se dodaje u dva oblika, anorganskom i organskom. Veliki broj istraživača opisao je bolju bioraspodivnost selena ako se on u hranu za životinje dodaje u organskom obliku (Skrivan i sur., 2006., Payne i sur., 2005.; Rayman, 2004.). U istraživanjima utjecaja dodatka različitih razina organskog selena (0,2 i 0,4 mg/kg hrane) u smjese za nesilice na sadržaj selena u jestivom dijelu jaja Kralik i sur. (2008.b) navode da povećanjem razine selena u hrani proporcionalno raste i njegov sadržaj u žumanjcima (s 584,8 ng/g na 779,5 ng/g) i bjelanjcima jaja (s 231,5 ng/g na 345,0 ng/g). U ratarskoj proizvodnji nastoji se putem fortifikacije povećati sadržaj različitih mikroelemenata u biljkama, koje će onda životinje u svom obroku konzumirati u organskom obliku. Istraživanje koje su proveli Kralik i sur. (2014.a) odnosi se upravo na povezivanje ratarske sa stočarskom proizvodnjom. Autori su istraživali utjecaj zamjene 10 % kukuruza u hrani nesilica s istim udjelom selenom fortificirane pšenice. Pšenica je fortificirana na dvije razine: A=kontrola bez fortifikacije pšenice Se i B=folijarna aplikacija Se (10 g/ha Se), te je istraživana utjecaj na koncentraciju selena i enzima glutation peroksidaze (GPx) i superoksid dismutase (SOD) u krvi. U rezultatima istraživanja autori ističu da je sadržaj selena u krvi nesilica u obje skupine bio ujednačen A=0,1878 µg/kg odnosno B=0,1877 µg/kg ( $P > 0,05$ ). Veća aktivnost enzima GPx utvrđena je u krvi nesilica pokusne skupine B u usporedbi sa skupinom A (42935,3 U/l odnosno 35675,5 U/l;  $P < 0,05$ ). Također, autori navode da su se skladno vrijednostima GPx kretale i vrijednosti enzima SOD, te je statistički značajno veća ( $P < 0,01$ ) aktivnost navedenog enzima utvrđena u krvi nesilica skupine B (0,9955 U/l) u usporedbi s nesilicama skupine A (0,8101 U/l). U zaključku autori navode da se korištenjem pšenice fortificirane selenom u obrocima kokoši nesilica može utjecati na bolju opskrbljenost ovog mikroelementa, što je utvrđeno analizama krvi.

Jaje je moguće obogatiti luteinom dodatkom izvora luteina u hranu nesilica. Golzar Adabi i sur. (2010.) istraživali su utjecaj luteina u hrani nesilica na sadržaj luteina u

jajima. U smjese na bazi kukuruza i soje dodavali su 0, 250, 500 i 750 ppm luteina. Sadržaj luteina u žumanjcima jaja značajno je porastao već nakon sedam dana hranidbe ( $P < 0,01$ ). Najznačajniji porast zabilježen je pri dodatku 250 ppm luteina, gdje je utvrđen porast sadržaja luteina s 0,12 mg/57 g jajeta na 1,35 mg/57 g jajeta, dok je najveći sadržaj luteina u žumanjcima zabilježen pri dodatku 750 ppm luteina (1,43 mg/57 g jajeta) u hranu.

Prosječan sadržaj luteina u žumanjcima jaja na tržištu Republike Hrvatske prikazan je u tablici 15.

**Tablica 15.** Sadržaj luteina u jajima na tržištu Republike Hrvatske

Sadržaj luteina	Domaća jaja (free range)	Kavezni uzgoj (proizvođač 1)	Kavezni uzgoj (proizvođač 2)
µg/g žumanjka	35,71	15,35	12,65
mg/100g žumanjka	3,57	1,54	1,27
mg/60 g jajeta	0,55	0,24	0,20

Izvor: Grčević i sur. (2014.)

Kralik i sur. (2014.b) u istraživanju utjecaja dodatka 100 mg/kg vit. E+200 mg/kg luteina+0,5mg/kg Se+5 % smjese ulja u hranu za nesilice i dužine kuhanja (0, 7 i 10 minuta) na boju žumanjka i kvalitetu kokošnjih jaja ukazuju da dodatak vitamina E, luteina, selena i mješavine ulja statistički značajno utječu na intenzivniju boju svježih žumanjaka, dok kod kuhanih jaja boja postaje svjetlija.



**Slika 8.** Ocjena boje žumanjka jaja iz kontrolnog tretmana (B)

Foto: Kralik, Z. (2014.)

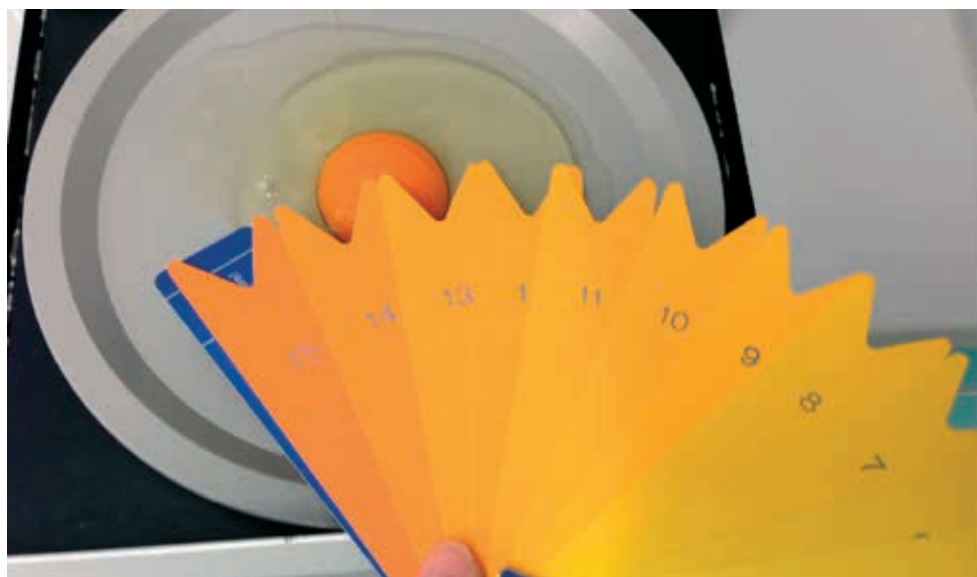


Foto: Kralik, Z. (2014.)

**Slika 9.** Ocjena boje žumanjka jaja iz tretmana s dodatkom 100 mg/kg vit. E+200 mg/kg luteina+0,5mg/kg Se+5 % smjese ulja (BK) u hranu nesilica.



Foto: Kralik, Z. (2014.)

**Slika 10.** Usporedba boje žumanjka jaja iz kontrolnog tretmana (B) i tretmana s dodatkom 100 mg/kg vit. E+200 mg/kg luteina+0,5mg/kg Se+5 % smjese ulja (BK) u hranu nesilica.

Kod kontrolne (B) skupine utvrđen je manji trend opadanja boje žumanjaka u ovisnosti o dužini kuhanja jaja u odnosu na pokusnu (BK) skupinu (B=s 12,00 na 7,28 odnosno BK=s 14,42 na 8,42). Boja žumanjaka ( $L^*$ ) bila je intenzivnija kod duže kuhanih jaja (tretman B), a posljedično tome kod istih žumanjaka smanjio se intenzitet crvenila



(a\*), dok su vrijednosti žutila (b\*) bile ujednačene. Za razliku od navedenog, kod tretmana BK intenzitet boje žumanjka (L\*) je varirao. Vrijednost L\* se smanjila kod jaja kuhanih 7 minuta, ali se kod jaja kuhanih 10 minuta značajno povećala u odnosu na svježa jaja (L\*=59,24, L\*= 48,12 i L\*=63,25; P < 0,001). Kod žumanjaka BK tretmana vrijednosti a\* i b\*, ovisno o dužini kuhanja jaja prate trend povećanja (P < 0,001). Na dobivene razlike u rezultatima oksidacije lipida u žumanjcima jaja tretman, dužina čuvanja jaja kao i njihova interakcija nisu imali utjecaja (P > 0,05).

#### **5.4. Obogaćivanje mesa peradi funkcionalnim sastojcima**

Unazad nekoliko godina meso peradi zauzima vodeće mjesto u potrošnji svih vrsta mesa i kod nas i u najrazvijenijim zemljama svijeta. Rezultat je to niza čimbenika kao što su: kratko trajanje tova, odlična iskoristivost prostora, velike reprodukcijske mogućnosti peradi, izvrsna konverzija hrane i zadovoljavajuća nutritivna vrijednost mesa peradi te relativno niska prodajna cijena. U usporedbi sa svinjskim i goveđim mesom pileće meso jednako je bogato proteinima, no sadrži značajno manji postotak masti. Mast se u organizmu peradi uglavnom odlaže supkutano, a ne intramuskularno kao kod ostalih vrsta domaćih životinja. Na kemijski sastav pilećeg mesa značajno utječu hranidba, dob pilića, spol i genetska osnova. U daljnjem tekstu bit će

obrazložen utjecaj hranidbe na kvalitetu pilećeg mesa. U svrhu obogaćivanja mesa i mesnih proizvoda omega-3 masnim kiselinama, selenom ili karnozinom, potrebno je sastaviti smjese za životinje s određenim udjelima navedenih sastojaka (Grashorn, 2007.).

Biljni izvori, posebno laneno ulje, značajno povećavaju sadržaj omega-3 masnih kiselina u obliku LNA (linolenska kiselina), ali ne uspijevaju povećati sadržaj dugolančanih omega-3 masnih kiselina u tkivima pilića. Glavni izvor dugolančanih omega-3 PUFA, EPA i DHA su ulja morskih organizama i riba iako je njihova uporaba ograničena zbog lošijih organoleptičkih svojstava konačnog proizvoda (Barroeta, 2007.). Da bi se izbjegao neugodan miris ili okus kod mesa peradi, mora se voditi računa o udjelu ribljeg, ali i lanenog ulja u smjesama. Važno je istaknuti kako se u današnje vrijeme pilići tove isključivo u intenzivnim uvjetima gdje je utjecaj stresa neizbježan, a hrana s povećanim sadržajem ulja u cilju obogaćivanja mesa poželjnim masnim kiselinama podložna je oksidaciji. Također, oksidaciji su podložniji i proizvodi koji su obogaćeni omega-3 masnim kiselinama. Da bi se smanjila oksidacija u hrani, nužno joj je dodati neki antioksidans. Povećanjem antioksidansa u hrani povećava se njihov sadržaj u animalnim proizvodima. Jedan od važnih antioksidansa koji je opisan i kod obogaćivanja jaja mikroelementima je selen. Kralik i sur. (2012.) ističu da se korištenjem lanenog (3 %) i suncokretovog (3 %) ulja u proizvodnji smjesa za piliće uz dodatak organskog selena u količini od 0,3 mg/kg odnosno 0,5 mg/kg smjese dobiva pileće bijelo meso obogaćeno selenom (0,183 mg/kg odnosno 0,256 mg/kg). Važna činjenica koja je uočena u istraživanju je utjecaj povećanja selena u hrani na povećanje n-3 PUFA u mesu pilića. Tako je udio ukupnih n-3 PUFA kod smjesa s 0,3 mg Se/kg hrane imao rastući trend, dok se s daljnjim povećanjem selena u smjesama (0,5 mg/kg) primijetio njihov opadajući trend (8,72 % odnosno 6,71 %). Pretpostavka je da je višak selena iz hrane kod skupine s višom razinom selena u hrani bio potreban za zasićenje različitih antioksidativnih selenoenzima u stanicama jer je uočljivo da je vrijednost oksidacije masti u toj skupini najniža. Autori navode da bi se proizvedeno pileće meso prema korištenim recepturama moglo uvrstiti na paletu dizajniranih proizvoda.

Haug i sur. (2008.) istraživali su učinak dodatka histidina u hranu brojlera na razine karnozina i anserina u tkivu. Autori u radu navode da je dodatak histidina u udjelu od 3 g/kg hrane već značajno utjecao na povećanje koncentracije karnozina u tkivu pilića. Hu i sur. (2009.) u svom istraživanju zaključuju da dodatak karnozina u hranu brojlera smanjuje razvoj TBARS-a (thiobarbituric acid reactive substances) u pilećem mesu te da povećava prinos i djeluje na kvalitetu mesa brojlera. Kralik i sur. (2014.c) navode da je dodatak u smjese za piliće 1 % aminokiseline  $\beta$ -alanina tijekom zadnja tri tjedna tova rezultirao povećanjem koncentracije karnozina u prsnom mišićnom tkivu



kod ženskih pilića za 19,11 %, a kod muških pilića za 21,86 %, dok je u mišićnom tkivu zabataka dodatak 1 %  $\beta$ -alanina u smjese za piliće utjecao na povećanje koncentracije karnozina kod ženskih pilića za 40,82 %, a muških pilića za 41,39 % u odnosu na kontrolnu skupinu.

## 5.5. Zaključak

U današnje vrijeme puno se govori o funkcionalnoj hrani, ali je njeno razumijevanje i prihvaćanje još uvijek ograničeno, posebno u Europi gdje su potrošači kritičniji i slabije prihvaćaju nove proizvode, za razliku od potrošača u SAD-u ili Japanu gdje sami potrošači diktiraju razvoj tržišta funkcionalne hrane stalnim traženjem inovacija i novih funkcionalnih proizvoda. Funkcionalna hrana predstavlja alternativu različitim dodatcima hrani ili čak i lijekovima, ali ne može se smatrati sredstvom za magično rješenje zdravstvenih problema. Koristi koje funkcionalna hrana pruža u smislu očuvanja i poboljšanja zdravlja ili prevencije nekih bolesti su mnogobrojne, kao i mogućnosti daljnjeg razvoja tržišta funkcionalne hrane. Također je važno naglasiti da se učinkovitost funkcionalnih sastojaka mora potvrditi istraživanjima u zdravstvenim ustanovama na ljudskoj populaciji. Osim što povoljno djeluje na zdravlje, funkcionalna hrana mora biti praktična, imati dobar okus i prihvatljivu cijenu kako bi ju potrošači prihvatili. Mnogobrojna istraživanja su pokazala da se većina potrošača rijetko odriče okusa zbog zdravlja. Stoga je vrlo važno razviti funkcionalan prehrambeni proizvod koji ima privlačan okus. Pretpostavlja se da će narednih godina razvoj funkcionalne hrane težiti proizvodima za očuvanje zdravlja srca i smanjenje prekomjerne tjelesne mase jer su to najveći problemi modernog načina života. U tom kontekstu peradski proizvodi zasigurno će zauzeti vrlo značajno mjesto, a tehnologije obogaćivanja životinjskih proizvoda različitim funkcionalnim sastojcima postat će zanimljive kod naših poljoprivrednih proizvođača (farmera).

## Literatura

1. Ashwell, M. (2002.): Concepts of Funcional Foods, ILSI Europe. [http://www.olsi.org/Publications/01\\_Ashwell\\_ILSIFuncfoods2002.pdf](http://www.olsi.org/Publications/01_Ashwell_ILSIFuncfoods2002.pdf), 1-57881-145-7 (pristupljeno 14.2.2011.)
2. Barroeta, A.C. (2007.): Nutritive value of poultry meat: relationship between vitamin E and PUFA. *World's Poultry Science Journal*. 63: 277-284.
3. Bourre, J.M., Galea, F. (2006.): An important source of omega-3 fatty acids, vitamins D and E, carotenoids, iodine and selenium. A new natural multi-enriched egg *The Journal of Nutrition, Health & Aging*. 10(5): 371-376.



4. Brigelius-Flohe, R., Traber, M.G. (1999.): Vitamin E: function and metabolism. *FA-SEB Journal*. 13: 1145–1155.
5. Farrell, D.J. (1998.): Enrichment of hens eggs with n-3 long-chain fatty acids and evaluation of the enriched eggs in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 68. 538-544.
6. Froning, G.W. (2006.): The amazing egg; In: *The amazing egg*, edited by Jeong S. Sim and Hoo H. Sunwoo, Department of Agricultural, Food and Nutritional Science. University of Alberta. edmonton, Alberta, Canada.
7. Functional Foods, The European Food Information Council, 06/2006, [www.eufic.org](http://www.eufic.org)
8. Gariballa, S.E., Sinclair, A.J. (2000.): Carnosine: physiological properties and therapeutic potential. *Age and Ageing*. 29: 207-210.
9. Golzar Adabi, S.H., Kamali, M.A., Davoudi, J., Cooper, R.G., Hajbabaei, A. (2010.): Quantification of lutein in egg following feeding hens with a lutein supplement and quantification of lutein in human plasma after consumption of lutein enriched eggs. *Arch.Geflügelk*. 74 (3): 158-163.
10. Gonzalez-Esquerria, R., Leeson, S. (2000.): Effect of feeding hens regular or deodorized menhaden oil on production parameters, yolk fatty acid profile, and sensory quality of eggs. *Poultry Science*. 79 (11): 1597-1602.
11. Granado, F., Olmedilla, B., Blanco, I. (2003.): Nutritional and clinical relevance of lutein in human health. *British Journal of Nutrition*. 90:487-502.
12. Grashorn, M.A. (2005.): Enrichment Of Eggs And Poultry Meat With Biologically Active Substances By Feed Modifications And Effects On The Final Quality Of The Product. *Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences*. 14/55: 15-20.
13. Grashorn, M. A. (2007.): Functionality of Poultry Meat. *Journal Applied Poultry Research*. 16: 99–106.
14. Grčević, M., Kralik, Z., Kralik, G., Radišić, Ž., Mahmutović, H. (2014.): Increase of the lutein content in hens' eggs *Proceedings of the International Symposium on Animal Science* (ISBN: 978-86-7834-199-1) 23-25 September, Beograd-Zemun, str. 637-642.
15. Guiotto, A., Calderan, A., Ruzza, P., Borin, G. (2005.): Carnosine and Carnosine-Related Antioxidants: A Review. *Current Medicinal Chemistry*. 12(20): 2293-2315.
16. Hasler, C.M. (2002.): Functional foods: Benefits, Concerns and Challenges-A Position Paper from the American Council on Science and Health. *J. Nutr.*, 132: 3772–3781.

17. Hassan, S. (1990.): Influence of dietary sodium selenite and barley selenium on the performance of laying hens and their subsequent progeny. *Acta Agriculturae Scandinavica*, Section-A. 40: 267–278.
18. Haug, A., Eich-Greatorex, S., Bernhoft, A., Hetland, H., Sogn, T. (2008.): Selenium bioavailability in chicken fed selenium-fertilized wheat. *Acta Agriculturae Scandinavica A*. 58(2): 65-70.
19. Herrera, E., Barbas, C. (2001.): Vitamin E: action, metabolism and perspectives. *Journal of Physiology and Biochemistry*. 57 (1): 43-56.
20. Higdon, J. (2004.): "Vitamin E". Micronutrient Information Center, Linus Pauling Institute, <http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/vitamins/vitaminE>
21. Hipkiss, A. R. (1998.): Carnosine, a protective, antiageing peptide? *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*. 30: 863-868.
22. Hu, F. B., Stampfer, M.J., Rimm, E.B., Manson, J.E., Ascherio, A., Colditz, G.A., Rosner, B.A., Spiegelman, C., Speizer, F.E., Sacks, F.M., Hennekens, C.H., Willett, W.C. (1999.): A prospective study of egg consumption and risk of cardiovascular disease in men and women. *The Journal of the American Medical Association*. 281: 1387-1394.
23. Hu, X., Hongtrakul, K., Ji, C., Ma, Q., Guan, S., Song, C., Zhang, Y., Zhao, L. (2009.): Effect of carnosine on growth performance, carcass characteristics, meat quality and oxidative stability in broiler chickens. *Journal of Poultry Science*. 46: 296-302.
24. Kralik, G., Has-Schön, E., Kralik, D., Šperanda, M. (2008.a): Peradarstvo - biološki i zootehnički principi. Sveučilišni udžbenik, grafika d.o.o. Osijek.
25. Kralik G., Gajčević, Z., Škrtić, Z. (2008.b): The effect of different oil supplementations on laying performance and fatty acid composition of egg yolk. *Italian Journal of Animal Science*. 7:173-183.
26. Kralik, Z., Kralik, G., Grčević M., Suchý, P., Straková, E. (2012.): Effects of increased content of organic selenium in feed on the selenium content and fatty acid profile in broiler breast muscle. *Acta Veterinaria Brno*. 81(1): 31-35.
27. Kralik, Z., Lončarić, Z., Kralik, G., Šperanda, M., Đidara, M., Grčević, M., Radišić, Ž. (2014.a): The effect of Se-fortified wheat in feed on concentrations of selenium and GPx and SOD in blood of laying hens. *Acta Agraria Kaposvarensis*. 18(1): 194-199.
28. Kralik, Z., Radišić, Ž., Kralik, I., Kralik, G., Grčević, M. (2014.b): Effect of treatment and cooking length on yolk color and egg quality. *Proceedings of the International Symposium on Animal Science* (ISBN: 978-86-7834-199-1), str. 624-629.

29. Kralik, G., Sak-Bosnar M., Kralik Z., Galović O. (2014.c): Effects of  $\beta$ -Alanine dietary supplementation on concentration of carnosine and quality of broiler muscle tissue. *The Journal of Poultry Science*. 51(2): 151-156.
30. Maikhunthod, B. (2003.): Extraction and antioxidant activity of carnosine from native, hybrid native and broiler chicken meats. A Thesis for the Degree of Master of Science in Food Technology, ISBN 974-533-321-2.
31. Mandić, M.L. (2007.): Znanost o prehrani: hrana i prehrana u čuvanju zdravlja, Osijek, Prehrambeno tehnološki fakultet.
32. McNamara, D.J. (2000.): Dietary cholesterol and atherosclerosis. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2529: 310–320.
33. Meluzzi, A., Sirri, F., Manfreda, G., Tallarico, N., Franchini, A. (2000.): Effects of dietary vitamin E on the quality of table eggs enriched with n-3 long-chain fatty acids. *Poultry Science*. 79: 539-545.
34. Mohiti-Asli, M., Shariatmadari, F., Lotfollahian, H., Mazuji, M.T. (2008.): Effects of supplementing layer hen diets with selenium and vitamin E on egg quality, lipid oxidation and fatty acid composition during storage. *Canadian Journal of Animal Science*. 88:475-483.
35. National Institute of Health (5/4/2009). "Vitamin E Fact Sheet".
36. Parker, R.S. (1996.): Absorption, metabolism, and transport of carotenoids. *The FASEB Journal*. 10: 542–551.
37. Payne, R.L., Lavergne, T.K., Southern, L.L. (2005.): Effect if inorganic versus organic selenium on hen production and egg selenium concentration. *Poultry Science*. 84 (2): 232-237.
38. Rayman M.P. (2004.): Review article. The use of high-selenium yeast to raise selenium status: how does it measure up? *British Journal of Nutrition*. 92: 557-573.
39. Reilly, C. (1998.): A new entrant into functional food arena. *Trends in Food Science and Technology*. 9: 114-118.
40. Simpson, K.L.S. (1983.): Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A. *Proceedings Of The Nutrition Society*. 42: 7–17.
41. Skrivan, M., Šimane, J., Dlouha, G., Doucha, J. (2006.): Effect of dietary sodium selenite, Se-enriched yeast and Se-enriched Chlorella on egg Se concentration, physical parameters of eggs and laying hen production. *Czech Journal of Animal Science*. 51: 163-167.

42. Sommerburg, O., Keunen, J.E., Bird, A.C., van Kuijk, F.J. (1998.): Fruits and vegetables that are sources for lutein and zeaxanthin: the macular pigment in human eyes. *British Journal of Ophthalmology*. 82. 907–910.
43. Surai, P.F. (2006.): *Selenium in Nutrition and Health*. Nottingham University Press.
44. Surai, P.F., Sparks, N.H.C. (2000.): Designer egg production and evaluation. [www2.veterinaria.uchile.cl/publicacion/congresoxi/prafesional/aves/10.doc](http://www2.veterinaria.uchile.cl/publicacion/congresoxi/prafesional/aves/10.doc) (pristupljeno 10.2.2011.)
45. Škrtić, Z., Kralik, G., Gajčević, Z., Bogut, I., Hanžek, D. (2007.): The increase of the n-3 PUFA content in eggs. *Poljoprivreda*. 13(2): 47-52.
46. Ullrey, D.E. (1992.): Basis for Regulation of Selenium Supplements in Animal Diets'. *Journal of Animal Science*. 70: 3922-3927.
47. Vass, N., Czeglédi, L., Javor, A. (2008.): Significance of functional foods of animal origin in human health. *Lucrări științifice Zootehnie și Biotehnologii Timișoara*. 41(2), 263-268.

Renata Baličević,  
Vojislava Bursić,  
Sanja Miloš



## 6. UTJECAJ PESTICIDA NA KAKVOĆU HRANE

### 6.1. Uvod

Pesticidi su komercijalno dostupni pripravci koji sadrže jednu ili više djelatnih tvari, a koriste se za zaštitu usjeva od štetnih organizama pri uzgoju ili čuvanju usjeva tijekom skladištenja i transporta. Poznata je činjenica da 35 % hrane proizvedene u svijetu ne dođe do potrošača, a dodatnih 20 % propadne u procesu skladištenja. Bez primjene kemijskih sredstava za suzbijanje štetnih organizama odnosno sredstava za zaštitu bilja, gubitci bi bili dvostruko veći. Stoga trenutno na razini globalne proizvodnje hrane upotreba pesticida nema alternative (Kipčić i Periša, 2010.).

Djelatne tvari pesticida su kemijski elementi, spojevi ili mikroorganizmi s općim ili ciljanim djelovanjem protiv štetnih organizama na biljke, dijelove biljaka ili biljne proizvode. Djelatne tvari nakon primjene nisu stabilne, već se pod djelovanjem uvjeta sredine, biljnih enzima, svjetlosti, vlažnosti te kemijskih osobina u određenoj mjeri transformiraju. Za ostatke djelatnih tvari, njihove metabolite, produkte razgradnje ili produkte reakcije djelatnih tvari uobičajeno se koristi naziv ostatci (rezidue) pesticida. Ostatci pesticida mogu biti prisutni u ili na proizvodima kao rezultat uporabe sredstava za zaštitu koji se koriste trenutno ili su se koristila prije. Kako se pesticidi koriste tijekom vegetacije, zbog različite brzine i načina razgradnje (uslijed biljnog metabolizma ili izloženosti sunčevim zrakama), ponekad nije moguće u potpunosti izbjeći ostatke djelatnih tvari u ili na biljnim proizvodima. Razina ostataka pesticida ovisi o količini primijenjenog pripravka za zaštitu bilja, vremenu kad su pripravci primijenje-



ni (karenci), o broju primjena, fizikalno-kemijskim svojstvima pripravka i o poljoprivrednoj kulturi na kojoj se pripravak primijenjeno te o načinu same aplikacije. Ostaci pesticida pojavljuju se kao rezultat uporabe u zaštiti bilja, biocidnih pripravaka i u veterinarskoj medicini. Pored svih prednosti koje su ostvarene uporabom pesticida, pojavile su se i štetne posljedice za biljke, čovjeka, životinje i okoliš. Svi ovi problemi ne umanjuju značaj pesticida. Oni i dalje predstavljaju realnu osnovu za povećanje proizvodnje hrane, a praćenje njihovih ostataka od izuzetnog je značaja za očuvanje zdravlja ljudi i životinja. Pesticidi i njihovi metaboliti ulaze u ljudski organizam preko lanca ishrane i vode. Rastuća zabrinutost javnosti za zdravlje ljudi u vezi ostataka pesticida u hrani uvelike je promijenila strategiju zaštite usjeva s posebnim naglaskom na kvalitetu i sigurnost hrane. Zdravstvena sigurnost hrane od izuzetnog je značaja za potrošača, industriju hrane i ekonomiju (Bursić, 2011.). Povrće se u ishrani najčešće koristi u svježem stanju što povećava mogućnost unosa određenih količina pesticida u organizam. Ova opasnost je velika ako se pesticidi ne primenjuju u skladu s dobrom poljoprivrednom praksom, što je čest slučaj, pri čemu se najčešće ne poštuje karenca (vrijeme koje treba proći od posljednje primjene pesticida do berbe), ili se primenjuju veće količine pesticida i veći broj tretmana od preporučenih ili se tretiranje izvodi pripravcima koji nemaju dozvolu za tu namjenu.

Monitoring ostataka pesticida u hrani ima za cilj utvrditi količinu ostataka pesticida u proizvodima biljnog podrijetla, provjeriti odgovaraju li propisima koji određuju mak-

simalne razine ostataka (MDK) pesticida i pridržavaju li se proizvođači načela dobre poljoprivredne prakse, te na taj način zaštititi zdravlje potrošača. Nacionalni program praćenja (monitoringa) ostataka pesticida sukladan je standardima za provedbu monitoringa koji se provodi u državama Europske unije. Europska agencija za sigurnost hrane (European Food Safety Agency – EFSA, 2012.) u godišnjem izvješću o ostatcima pesticida navodi kako sve zemlje članice EU-a redovito provode provjeru pravilne uporabe sredstava za zaštitu bilja kroz godišnje službene kontrole, inspekcije ili neke druge oblike dodatnog nadzora. EU koordinirani program kontrole (monitoringa) provodi se prema preporukama Europske komisije, koja za svaku godinu određuje obaveznu listu proizvoda koji će se analizirati. Svaka zemlja dodatno može povećati broj i vrstu proizvoda.

EFSA (2009., 2010., 2011.) u svojim izvješćima navodi kako EU koordinirani program monitoringa ima za cilj pružiti pregled statistički reprezentativnih podataka o ostatcima pesticida u hrani koja je dostupna europskim potrošačima. Proizvodi se uzorkuju slučajnim odabirom bez prethodne sumnje prema nekom proizvođaču ili pošiljci, a dobiveni su rezultati indikator stope usklađenosti primjene sredstava sa zakonom propisanim granicama. Rezultati također omogućuju i procjenu izloženosti i utvrđivanje rizičnih proizvoda za potrošače u EU (Miloš, 2012.).

## 6.2. Utvrđivanje ostataka pesticida u hrani

Istraživanja su provedena u okviru IPA projekta „Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani“ (Agriculture Contribution Towards Clean Environment and Healthy Food) s ciljem utvrđivanja stanja u poljoprivrednoj proizvodnji Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije s posebnim naglaskom na gnojidbu i zaštitu poljoprivrednih usjeva. Za potrebe utvrđivanja i analize ostataka pesticida prikupljeni su uzorci biljnog materijala u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji u 2013. godini.

Monitoring je obuhvatio nekoliko faza: uzorkovanje, obradu uzoraka iza koje je slijedila analiza uzoraka, identifikaciju prisutnih pesticida i određivanja razine njihovih ostataka. Analizom proizvoda ustanovljena je količina ostataka pesticida u hrani odnosno proizvodima biljnog podrijetla te provjereno odgovaraju li propisane maksimalne razine ostataka međunarodnim i nacionalnim standardima.

Najniža granica na kojoj su se ostatci izvješćivali je tzv. granica izvješćivanja (*reporting limit*) i uglavnom predstavlja praktičnu granicu određivanja koncentracije ostataka djelatnih tvari pesticida (LOD - *Limit of Detection*). Granica određivanja (LOD) je validirana vrijednost najniže koncentracije ostatka pesticida koja može biti određena i objavljena kao rezultat rutinskog praćenja uz validirane metode kontrole. Postoji i



pojam granica kvantifikacije (LOQ - *Limit of Quantification*) koja je uvijek manja od granice određivanja i njome je moguće ustanoviti prisustvo pojedine djelatne tvari u koncentraciji manjoj od granice određivanja, no nije ju moguće kvantitativno odrediti s prihvatljivom točnošću i preciznošću te se njena prisutnost ne smatra relevantnom. Vežano uz rezultate analiza, u uzorcima koji prelaze MDK provedena je akutna procjena rizika putem koje se proračunima utvrdilo jesu li prekoračene toksikološke granice ARfD ili ADI. Točnije, utvrdila se razina rizika putem procjene izloženosti utvrđene kombinacije pesticid/proizvod za različite potrošačke skupine. Na osnovi provedene procjene, uzimajući u obzir prehrambene navike, dobio se uvid predstavlja li potencijalno kršenje zakonski dopuštenih MDK rizik za zdravlje potrošača u našoj zemlji, posebno najosjetljivijih potrošačkih skupina.

Za potrebe istraživanja IPA projekta „Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani“ uzorkovani su uzorci biljnog materijala iz skupine povrća (paprika babura, paprika ajvarica, feferon i kupus) te uzorci zrna (pšenica, kukuruz i soja). Za analizu su prikupljene početne količine plodova paprika i zrnene mase uzoraka od jednog kilograma izravno od proizvođača koji su uključeni u provedbu projekta. Uzorci su stavljeni u polietilenske vreće i odmah transportirani do laboratorija. Svaki uzorak je po prijemu u laboratorij homogeniziran i čuvan u zamrzivaču na temperaturi od -10 °C do početka analize. Analize su obavljene u laboratoriju Departmana za fitomedicinu i zaštitu životne sredine, Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu, Srbija.



Foto: Baličević, R.

Slika 11. Usjev kukuruza

## QuEChERS metoda

Pesticidi čine heterogenu grupu kemijskih spojeva s različitim biološkim, kemijskim i fizikalnim osobinama i zbog toga ne postoji jedinstvena metoda ili tehnika njihovog određivanja. Danas se koriste različite analitičke tehnike za analizu pesticida, pri čemu dominiraju plinska i tekućinska kromatografija. Razvoj analitičkih tehnika, metoda ekstrakcije i pročišćavanja omogućuje preciznu kontrolu primjene pesticida te kontrolu njihovih ostataka u tlu, vodi, biljkama, životinjama i čovjeku. Zahvaljujući primjeni analitičkih tehnika koje su omogućile identificiranje i određivanje ostataka pesticida, postali smo svjesni opasnosti koje oni predstavljaju (Bursić, 2011.).

QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged And Safe) predstavlja skraćenicu za: brzu, jednostavnu, jeftinu, učinkovitu, robusnu i sigurnu metodu ekstrakcije koja je razvijena u cilju određivanja ostataka pesticida u poljoprivrednim proizvodima te se koristi za širok spektar pesticida prisutnih u voću i povrću.

Postupak podrazumijeva ekstrakciju pesticida acetonitrilom uz dodavanje soli (bevodnog  $MgSO_4$ ,  $NaCl$ ,  $C_6H_6Na_2O_7 \times 1.5H_2O$  i  $C_6H_5Na_3O_7 \times 5.5H_2O$ ). Nakon ekstrakcije slijedi pročišćavanje bezvodnim  $MgSO_4$  i primarnim-sekundarnim aminom (PSA) (Core, 2003.).

QuEChERS metoda je jedna od najpopularnijih tehnika za detekciju ostataka pesticida u voću i povrću (Attallah i sur., 2012.; Lesueur i Maestroni, 2014.), hrani za dojenčad (Vuković i sur., 2012.) te ekstrakciji nekih mikotoksina (Bursić i sur., 2013.; Hajšlova, 2014.).

## Parametri validacije

Od početka 2014. godine na području Europske Unije primjenjuje se SANCO/12571/2013 uredba, namijenjena ovlaštenim laboratorijima koji su uključeni u monitoring ostataka pesticida u hrani i hrani za životinje. Uredba opisuje postupak validacije metode i analitičku kontrolu kvalitete kao podršku validnosti rezultata u okviru kontrole ostataka pesticida, a koja se koristi za provjeru usklađenosti s maksimalno dozvoljenim ostatcima pesticida – MDK.

Validacija analitičkog postupka je proces kojim se utvrđuje (laboratorijskim testovima) da karakteristike izvođenja postupka odgovaraju zahtjevima određenih analitičkih primjena (Bursić, 2011.). Cilj je analitičkog mjerenja dobivanje konzistentnih, pouzdanih i točnih podataka, a validirana analitička metoda je najznačajnija u postizanju ovog cilja.

Prema navedenoj Uredbi tipičan primjer eksperimentalnog postupka validacije temelji se na pripremi homogeniziranih uzoraka, kontrolnih uzoraka i obogaćenih uzoraka na razini limita kvantifikacije i obogaćenih uzoraka na razini 2-10 puta uvećanoj za vrijednost limita kvantifikacije.



Foto: Baličević, R.

Slika 12. Nasad jabuka

### Specifičnost i selektivnost

Specifičnost je definirana kao mogućnost određivanja samo jednog analita, u prisustvu drugih komponenata u nekom uzorku bez ometanja, dok se selektivnost odnosi na mogućnost određivanja grupe sličnih sastojaka u uzorku. Da bi se dokazala selektivnost u masenoj spektrofometriji, potrebno je dobiti kromatogram s jasno označenim standardima na najnižoj razini kalibracije, kromatograme blank/matriks uzorka, kao i uzorka obogaćenog na razini kvantifikacije i to za svaki analit i svaki matriks (Vuković, 2012.).

### Linearnost i kalibracijska funkcija

Linearnost kalibracijske funkcije jedan je od osnovnih parametara validacije metode. Kalibracijska funkcija predstavlja ovisnost neke izmjerene veličine od sadržaja analita u uzorku. Na osnovi vrijednosti izmjerene veličine, moguće je odrediti sadržaj ispitivanog analita u uzorku. Ovisnost sadržaja analita u uzorku i izmjerene veličine treba biti linearna u određenom opsegu sadržaja analita. Ne dobiva se uvijek linearna ovisnost između ove dvije veličine. Ako do toga dođe, tada se pristupa matematičkim operacijama i transformacijama kako bi se postigla linearnost. Preporučuje se kalibracija na više razina (tri ili više). Broj reprezentativnih uzoraka za kalibraciju u svakoj seriji mora biti

najmanje 15, plus 25 % od ukupnog broja analita u okviru svake instrumentalne metode. Većina pesticida se u današnje vrijeme, zahvaljujući sofisticiranim kromatografskim tehnikama, koje uključuju tandem masenu spektrometriju (GC-MS/MS ili LC-MS/MS), određuje multirezidualnim metodama zbog identifikacije i kvantifikacije.

Učinci matriksa predstavljaju veliki izazov za precizno kvantificiranje analita kod ovakvih tehnika (MS/MS). Učinci matriksa imaju velik značaj kod LC i GC analiza s masenom spektrometrijom i moraju se procijeniti u okviru validacije metode. Kalibracija u matriksu najčešće se koristi da bi se poništio utjecaj matriksa. Za kalibraciju bi se trebali koristiti čisti uzorci matriksa (SANCO/12571/2013.).

### **Točnost metode**

Točnost metode definirana je kao mjera u kojoj rezultati analize odgovaraju pravoj vrijednosti. Može se odrediti na nekoliko načina ali se najčešće određuje kao prinos ekstrakcije. Prinos ekstrakcije („Recovery“) koristi se kada nemamo certificirani referentni materijal. Poslije ekstrakcije analita iz matriksa i kromatografske analize, „recovery“ se može odrediti usporedbom vrijednosti ekstrakta s vrijednostima analita otopljenog u otapalu. Ako je validacija točna, vrijednosti prinosa ekstrakcije mogu se koristiti za korigiranje konačnih rezultata (Bursić, 2011.).

### **Preciznost metode**

Preciznost metode definira podudaranja serije mjerenja dobivenih višestrukim uzimanjem uzoraka iz istog homogenog uzorka pod propisanim uvjetima. Preciznost se obično izražava preko standardne devijacije ili koeficijenta varijacije serije mjerenja. Preciznost se prati kroz tri razine: ponovljivost, intermedijalna preciznost i reproduktivnost (Bursić, 2011.).

### **Limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ)**

Limit detekcije ili granica detekcije metode (LOD) predstavlja najmanju količinu ili koncentraciju nekog analita u uzorku koja može biti detektirana, ali ne mora biti kvantificirana, tj. s prihvatljivom točnošću. Limit detekcije se utvrđuje na osnovi odnosa signala i šuma, koji predstavlja koncentraciju analita koja na instrumentu daje signal od 2,5 do 5 puta veći od odnosa šuma (Vuković, 2012.).

Limit kvantifikacije ili granica kvantifikacije metode (LOQ) definira se kao najmanja koncentracija analita u uzorku koja se može pouzdano odrediti analitičkom metodom s određenim stupnjem sigurnosti (najčešće 95 %). LOQ se razlikuje od LOD i obično je sigurnost LOQ pet do deset puta veća od sigurnosti LOD. Limit kvantifikacije je uveden iz razloga što se vrijednosti limita detekcije razlikuju u odnosu na ovlaštene laboratorije.



**Slika 13.** Povrće za analizu

Foto: Baličević, R.

### **Priprema osnovne otopine**

Analitički standardi koji su korišteni u istraživanju za detekciju pesticida su standardni referentni materijali „dr. Ehrenstorfer“. Osnovne i radne otopine su pripravljene otapanjem pesticida u metanolu. Radna otopina mješavine pesticida masene koncentracije 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  izvedena je miješanjem odgovarajućih volumena osnovnih otopina. Kao interni standard (IS) korišten je karbofuran-D3 (97,0 % čistoće, „dr. Ehrenstorfer“) u masenoj koncentraciji od 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

### **Prinos ekstrakcije**

Prinos ekstrakcije provjeren je za razine zasićenja od 0,05 i 0,1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . U 10 g kontrolnog uzorka dodaje se 100  $\mu\text{L}$  internog standarda i 100 (50)  $\mu\text{L}$  radne otopine masene koncentracije 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  kako bi krajnja koncentracija pesticida u obogaćenom uzorku bila 0,1 (0,05)  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

### **Linearnost**

Provjera opsega linearnosti izvršena je za masene koncentracije od 0,2, 0,1, 0,05 i 0,02  $\mu\text{g}/\text{mL}$  tako što je u upareni ekstrakt (1 mL) dodano po 100  $\mu\text{L}$  internog standarda (IS), a u ovisnosti od krajnje željene koncentracije dodana je radna otopina od 200, 100, 50 i 20  $\mu\text{L}$  i do 1000  $\mu\text{L}$  dopunjeno mobilnom fazom.

### **Limit detekcije (LOD) i limit kvantifikacije (LOQ)**

LOQ su zadane na osnovi regulative i potvrđene eksperimentalnim putem, obogaćivanjem kontrolnog uzorka smjesom standarda tako da krajnja masena koncentracija



bude 0,005 mg/kg. Softverskim putem je izveden odnos signal/šum u dobivenim kromatogramima za LOQ, a matematičkim putem su izračunate LOD vrijednosti.

### Ekstrakcija pesticida

Ekstrakcija pesticida iz obogaćenih uzoraka dobivena je uporabom QuEChERS metode. Postupak ekstrakcije i pročišćavanja ekstrakta paprike prikazan je na slikama 14 i 15.

Sukladno registracijama djelatnih tvari u Republici Hrvatskoj, analizirano je 58 djelatnih tvari u uzorcima biljnog materijala obuhvaćenih projektom IPA „Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani“ te je pomoću vrijednosti utvrđenih toksikoloških granica utvrđen potencijalni rizik kod konzumiranja različitih skupina potrošača.



Foto: Bursić, V.

**Slika 14.** Homogenizirani uzorak paprike      **Slika 15.** Uzorci paprike u pripremi

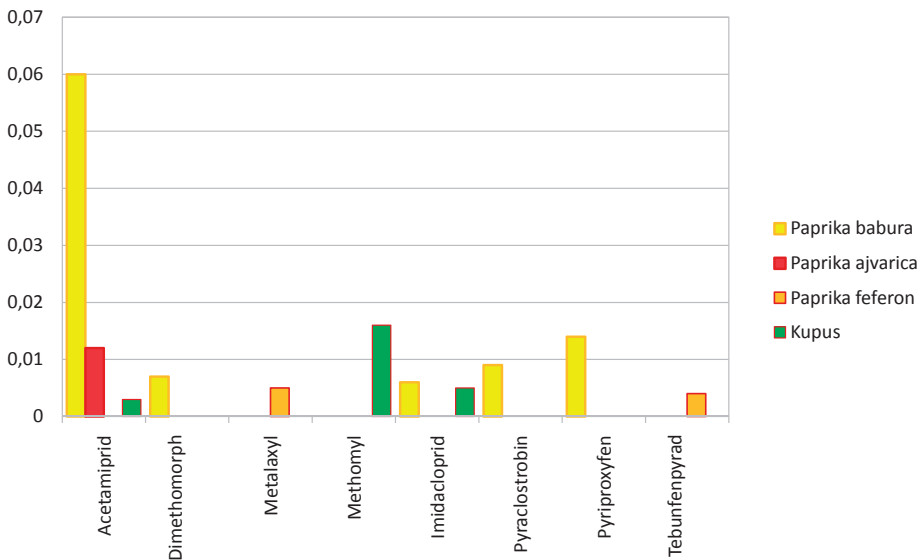
### 6.3. Rezultati analize uzoraka biljnog materijala

Istraživanja ostataka pesticida u povrću obuhvatila su analizu uzoraka paprike babure, paprike ajvarice, feferona i kupusa s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Detektirani ostatci pesticida LC-MS/MS validiranom metodom uz karbofuran-D3 kao interni standard prikazani su u grafikonu 13.

U navedenim uzorcima povrća detektirani su ostatci djelatnih tvari: acetamiprid, piraklostrobin, piriproksifen, metalaksil, imidakloprid, dimetomorf, tebunfenpirad i me-



tomil od 58 djelatnih tvari obuhvaćenih analizom. Sve vrijednosti utvrđenih djelatnih tvari u uzorcima su ispod referentnih vrijednosti propisnih u EU, te ne predstavljaju toksikološku prijetnju i neće izazvati štetne promjene kod ljudi. Važno je napomenuti kako su utvrđeni ostatci djelatne tvari metomil koja nije registrirana u Republici Hrvatskoj u 2013. godini. Djelatna tvar metomil pripada kemijskoj skupini karbamati, kontaktni je i sistemični insekticid širokog spektra djelovanja. Uporaba metomil djelatne tvari u Hrvatskoj je zabranjena od 1. prosinca 2009. godine. Ovaj podatak upućuje na mogućnost nabavke pripravaka od strane poljoprivrednih proizvođača izvan granica Republike Hrvatske.

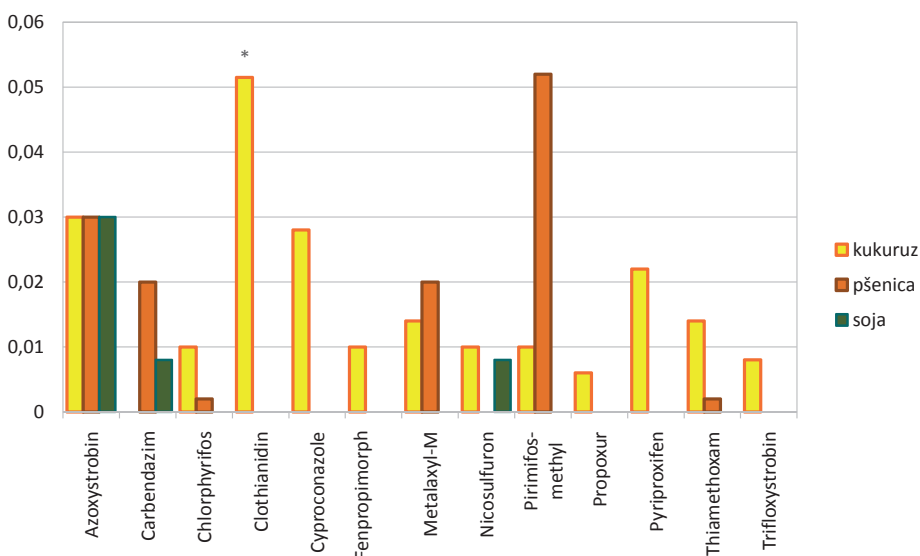


**Grafikon 13.** Ostatci pesticida u povrću

Istraživanja ostataka pesticida u zrnatoj masi obuhvatila su analizu uzoraka pšenice, kukuruza i soje s područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Detektirani ostatci pesticida LC-MS/MS validiranom metodom uz karbofuran-D3 kao interni standard prikazani su u grafikonu 14.

U navedenim uzorcima detektirani su ostatci 13 djelatnih tvari (azoksistrobin, karbendazim, klorpirifos, klotianidin, ciprokonazol, fenpropimorf, metalaksil-M, nikosulfuron, pirimifos metil, propoksur, piriprosifen, tiametoksam, trifloksistrobin) od 58 djelatnih tvari obuhvaćenih analizom. Osim djelatne tvari klotianidin 0,052 (MDK 0,02) u kukuruzu, sve ostale vrijednosti utvrđenih djelatnih tvari su ispod referentnih vrijednosti propisnih u EU. S obzirom na to da je utvrđena vrijednost klotianidin/kukuruz prelazila dopuštene koncentracije, provedena je procjena izloženosti za odraslu populaciju i populaciju djece. Korištene su toksikološke vrijednosti ARfD (0,1 mg/kg)

i ADI (0,097 mg/kg). Za procjenu je korišten deterministički pristup, korištenjem vrijednosti najveće ustanovljene koncentracije i najveće prijavljene potrošnje. Proračun akutne i kronične izloženosti izvršen je putem EFSA PRIMo (Pesticides Residues Intake Model) proračunskog modela (EFSA, 2008.). Dobiveni rezultati bili su daleko ispod toksikoloških granica te se može zaključiti kako ovaj proizvod neće izazvati štetne učinke na zdravlje potrošača niti pri konzumaciji jednog obroka, niti pri dugotrajnom korištenju. Djelatna tvar klotianidin pripada kemijskoj skupini neonikotinoida te predstavlja najpersistentniji sistemski neonikotinoid.



**Grafikon 14.** Ostatci pesticida u pšenici, kukuruzu i soji

Analizom rezultata potvrđeno je da niti u jednom uzorku nisu detektirani pesticidi s koncentracijom iznad MDK, što navodi na zaključak da se poljoprivredni proizvođači pridržavaju dobre poljoprivredne prakse. Pojava pozitivnih uzoraka na rezidue pesticida upozorava da se u poljoprivrednoj proizvodnji mora kontinuirano pratiti sigurnost hrane s ciljem uspješnog sprječavanja štetnog djelovanja pesticida na ljudsko zdravlje i okoliš.

## 6.4. Zaključak

Donošenjem Zakona o postizanju održive uporabe pesticida u Republici Hrvatskoj uspostavlja se sustav za smanjenje rizika i negativnih učinaka uporabe pesticida na način koji osigurava visoku razinu zaštite zdravlja ljudi i životinja te zaštitu okoli-

ša i očuvanje biološke raznolikosti. Uvođenje obvezne primjene temeljnih načela integrirane zaštite bilja za suzbijanje štetnih organizama i alternativnih pristupa i tehnika, kao što su nekemijske mjere zaštite bilja, ostvaruje se održiva i konkurentna poljoprivreda. Zakon o održivoj uporabi pesticida donosi brojne odredbe značajne za sve koji se na bilo koji način bave sredstvima za zaštitu bilja, od distributera, prodavatelja – poljoprivrednih ljekarni, do krajnjih kupaca i korisnika, odnosno poljoprivrednih proizvođača.

U monitoringu provedenih istraživanja ostataka pesticida u hrani biljnog podrijetla IPA projekta „Doprinos poljoprivrede čistom okolišu i zdravoj hrani“ prekoračenja maksimalnih razina ostataka pesticida u većini slučajeva nisu utvrđena. Nađena je nedopuštena količina samo jednog pesticida. Rizici za različite potrošačke skupine nisu utvrđeni. Prekoračenja maksimalnih razina ostataka pesticida nisu utvrđena. Također je potvrđena i nepravilna primjena pesticida kao i ilegalna uporaba pesticida. Primjena odredbi navedenog Zakona značajno će smanjiti rizik i učinke od uporabe pesticida na zdravlje ljudi i na okoliš te poticati integriranu zaštitu bilja i primjenu alternativnih metoda ili postupaka, poput nekemijskih alternativa pesticidima, i promovirati ekološku proizvodnju bilja.

Važno je također naglasiti kako uspostavom Zakona pesticidi više neće biti dostupni svakoj osobi neovisno o njegovoj stručnoj spremi i znanju koje posjeduje te da će se povećati zaštita zdravlja ljudi i okoliša od mogućih rizika povezanih s nepravilnom uporabom sredstava za zaštitu bilja.

Stoga će se uspostavom svih ovih sustava i provođenjem navedenih aktivnosti značajno doprinijeti većoj sigurnosti pri primjeni pesticida namijenjenih proizvodnji kvalitetne i zdravstveno ispravne hrane.

## Literatura

1. Attallah, E.R., Barakat, D.A., Maatook, G.R., Ashour Badawy, H.A. (2012.): Validation of a quick and easy (QuEChERS) method for the determination of pesticides residue in dried herbs. *Journal of Food Agriculture Environ.* 10:755–762.
2. Bursić, V. (2011.): Optimizacija hromatografskih metoda i određivanje ostataka fungicida u plodovima krastavca, Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu. Novi Sad.
3. Core, J. (2003.): Quechers method catches pesticide residues. *Agricultural research magazine.* 51: 7-9.
4. Dobrosavljević, B. (2014.): LC-MS/MS analiza ostataka pesticida u paprikama. Diplomski rad. Poljoprivredni fakultet. Univerzitet u Novom Sadu. Novi Sad.

5. EFSA (2008.): EFSA calculation model Pesticide Residue Intake Model "PRIMO" revision 2, URL: <http://www.efsa.europa.eu/en/mrls/mrlteam.htm>
6. FOCUS (2008.): Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment. Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air, EC Document Reference SANCO/10553/2006, 327 pp.
7. Hrvatsko društvo biljne zaštite (2011.): Glasilo biljne zaštite. Hrvatsko društvo biljne zaštite. Zagreb.
8. Hajšlova, J. (2014.): Challenges to further increase effectiveness and throughput of food safety control: integration of pesticide residues and natural toxins analysis into a single run. The World Mycotoxin Forum - 8<sup>th</sup> Conference, Mycotoxin control: the systems approach. Abstracts of lectures and posters: 147.
9. Kipčić, D., Periša, I. (2010.): Ostaci pesticida u hrani neživotinjskog podrijetla. 5. konferencija o sigurnosti hrane u RH (organizacija Hrvatske gospodarske komore).
10. Lesueur, C., Maestroni, B. (2014.): Comparison of QuEChERS-based methods for the analysis of 600 pesticides in common fruit and vegetables with GC-MS/MS and LC-MS/MS. 10<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop. Dublin, Ireland, 30<sup>th</sup> June-3<sup>rd</sup> July. Programme and book of abstracts: 130.
11. Miloš, S. (2012.): Ostaci sredstava za zaštitu bilja i procjena rizika unošenja hranom. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Srotosmayera u Osijeku. Osijek.
12. Vuković, G. (2012.): Određivanje ostataka pesticida u dečijoj hrani upotrebom gase i tečne hromatografije sa masenom spektrometrijom. Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet. Univerzitet u Novom Sadu. Novi Sad.
13. Vuković, G., Stereva, D., Bursić, V., Mladenova, R., Lazić, S. (2012.): Application of GC-MSD and LC-MS/MS for the determination of priority pesticides in baby foods in Serbian market. LWT – Food Science and Technology. 49: 312-319.



Europsku uniju čini 28 zemalja članica koje su odlučile postupno povezivati svoja znanja, resurse i sudbine. Zajednički su, tijekom razdoblja proširenja u trajanju više od 50 godina, izgradile zonu stabilnosti, demokracije i održivog razvoja, zadržavajući pritom kulturalnu raznolikost, toleranciju i osobne slobode. Europska unija posvećena je dijeljenju svojih postignuća i svojih vrijednosti sa zemljama i narodima izvan svojih granica.

*Ova publikacija izrađena je uz pomoć Europske unije. Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost nositelja projekta i ni na koji se način ne može smatrati da odražava gledište Europske unije.*



Projekt financira Europska unija  
This project is funded by the European Union