

Status teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u plodu graha mahunara na tržištu grada Zagreba

Weitzer, Gabrijela

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:187755>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**STATUS TEŠKIH METALA I POTENCIJALNO
ONEČIŠĆUJUĆIH ELEMENATA U PLODU GRAHA
MAHUNARA NA TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA**

DIPLOMSKI RAD

Gabrijela Weitzer

Zagreb, rujan, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Agroekologija

**STATUS TEŠKIH METALA I POTENCIJALNO
ONEČIŠĆUJUĆIH ELEMENATA U PLODU GRAHA
MAHUNARA NA TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA**

DIPLOMSKI RAD

Gabrijela Weitzer

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Marko Petek

Zagreb, rujan, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Gabrijela Weitzer**, JMBAG 0178117478, rođena 03.09.1997. u Puli, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

**STATUS TEŠKIH METALA I POTENCIJALNO ONEČIŠĆUJUĆIH ELEMENATA U PLODU GRAHA
MAHUNARA NA TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Gabrijela Weitzer

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice Gabrijele Weitzer, JMBAG 0178117478, naslova

**STATUS TEŠKIH METALA I POTENCIJALNO ONEČIŠĆUJUĆIH ELEMENATA U PLODU GRAHA
MAHUNARA NA TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|--------------------------------------|--------|-------|
| 1. | Izv. prof. dr. sc. Marko Petek | mentor | _____ |
| 2. | Izv. prof. dr. sc. Sanja Fabek Uher | član | _____ |
| 3. | Izv. prof. dr. sc. Tomislav Karažija | član | _____ |

Zahvala

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Marku Peteku na svim danim smjericama prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem obitelji, prijateljima i kolegama na podršci.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Cilj rada.....	2
2. Graha mahunara	3
2.1. Morfološka i biološka svojstva graha mahunara.....	3
2.2. Uzgoj graha mahunara.....	5
3. Teški metali i potencijalno onečišćujući elementi.....	7
3.1. Cink.....	9
3.1.1. Cink u tlu	9
3.1.2. Cink u biljkama.....	10
3.1.3. Cink u ljudskom organizmu.....	11
3.2. Bakar.....	11
3.2.1. Bakar u tlu.....	11
3.2.2. Bakar u biljkama	12
3.2.3. Bakar u ljudskom organizmu.....	13
3.3. Nikal.....	13
3.3.1. Nikal u tlu.....	13
3.3.2. Nikal u biljkama	14
3.3.3. Nikal u ljudskom organizmu.....	15
3.4. Molibden	16
3.4.1. Molibden u tlu	16
3.4.2. Molibden u biljkama	16
3.4.3. Molibden u ljudskom organizmu	17
3.5. Kobalt	18
3.5.1. Kobalt u tlu	18
3.5.2. Kobalt u biljkama	18

3.5.3. Kobalt u ljudskom organizmu	19
3.6. Krom	20
3.6.1. Krom u tlu	20
3.6.2. Krom u biljci	20
3.6.3. Krom u ljudskom organizmu	21
3.7. Olovo	22
3.7.1. Olovo u tlu	22
3.7.2. Olovo u biljci	22
3.7.3. Olovo u ljudskom organizmu	23
3.8. Kadmij.....	23
3.8.1. Kadmij u tlu.....	23
3.8.2. Kadmij u biljci.....	24
3.8.3. Kadmij u ljudskom organizmu.....	25
3.9. Arsen	26
3.9.1. Arsen u tlu	26
3.9.2. Arsen u biljkama	26
3.9.3. Arsen u ljudskom organizmu	27
3.10. Živa	27
3.10.1. Živa u tlu	27
3.10.2. Živa u biljci	28
3.10.3. Živa u ljudskom organizmu	29
4. Materijali i metode	30
4.1. Uzorkovanje plodova graha mahunara	30
4.2. Kemijska analiza.....	30
4.3. Obrada podataka	31
5. Rezultati i rasprava	32
5.1. Suha tvar.....	32

5.2. Teški metali i potencijalno onečišćujući elementi u suhoj i svježoj tvari ploda graha mahunara	33
5.2.1. Cink.....	33
5.2.2. Bakar.....	35
5.2.3. Nikal.....	36
5.2.4. Molibden	38
5.2.5. Kobalt	40
5.2.6. Krom	42
5.2.7. Olovo	44
5.2.8. Kadmij.....	46
6. Zaključak.....	52
7. Literatura.....	53

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Gabrijele Weitzer**, naslova

STATUS TEŠKIH METALA I POTENCIJALNO ONEČIŠĆUJUĆIH ELEMENATA U PLODU GRAHA MAHUNARA NA TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA

Grah mahunar (*Phaseolus vulgaris* L.) je jednogodišnja povrtna kultura. Biljke osim biogenih elemenata, mogu akumulirati teške metale i potencijalno onečišćujuće elemente, što može uzrokovati brojne negativne posljedice u biljnom organizmu, a konzumacija takvih biljaka može negativno utjecati na zdravlje ljudi. Cilj ovog rada je odrediti status teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u plodu graha mahunara na tržištu grada Zagreba te usporediti dobivene rezultate s maksimalnom dopuštenom količinom teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u povrću. Uzorci su prikupljeni 17.10.2022. u tri trgovačka lanca, tri trgovine ekološkim proizvodima te na tri tržnice u gradu Zagrebu. Nakon digestije koncentriranom HNO_3 i HClO_4 u mikrovalnoj peći, količina teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Co, Hg i As) u uzorcima utvrđena je na atomskom apsorpcijskom spektrometru. Suha tvar (ST) uzoraka ploda graha mahunara varirala je između 6,65 i 12,62%. Utvrđene prosječne količine teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata kretale su se u sljedećim rasponima: kadmij 0,019-0,025 mg Cd/kg ST i 0,0017 -0,0024mg Cd/kg svježe tvari, krom 0,02-0,25 mg Cr/kg ST i 0,001-0,025 mg Cr/kg svježe tvari, bakar 7,75-8,74 mg Cu/kg ST i 0,73-0,82 mg Cu/kg svježe tvari, nikel 2,48-4,87 mg Ni/kg ST i 0,24-0,36 mg Ni/kg svježe tvari, olovo 0,61-0,82 mg Pb/kg ST i 0,05- 0,09 mg Pb/kg svježe tvari, cink 27,30-41,02 mg Zn/kg ST i 2,53-3,80 mg Zn/kg svježe tvari, molibden 1,45-3,18 mg Mo/kg ST i 0,12-0,34 mg Mo/kg svježe tvari te kobalt 0,21-0,28 mg Co/kg ST i 0,020-0,024 mg Co/kg svježe tvari. Najveće količine bakra, nikla, kadmija i kobalta utvrđene su u uzorcima iz trgovačkih lanaca, cinka i kroma u uzorcima iz trgovina ekološkim proizvodima, a najveće količine olova i molibdena u uzorcima s tržnica i niti u jednom uzorku nisu prelazile najviše dopuštene količine.

Ključne riječi: mikroelementi, najviše dopuštene količine, *Phaseolus vulgaris* L., povrće, štetne tvari

Summary

Of the master's thesis – student **Gabrijela Weitzer**, entitled

STATUS OF HEAVY METALS AND POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN THE FRENCH BEAN IN THE MARKET OF THE CITY OF ZAGREB

French bean (*Phaseolus vulgaris* L.) is an annual vegetable crop. Plants, in addition to biogenic elements, can accumulate heavy metals and potentially toxic elements, which can have numerous negative consequences for the plant organism, and consumption of such plants can negatively affect human health. The goal of this paper is to determine the status of heavy metals and potentially toxic elements (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Co, Hg and As) in French bean in the markets of the city of Zagreb and compare obtained results with the maximum allowable concentration of heavy metals and potentially toxic elements in vegetables. Samples were collected on October 17, 2022, in three retail chains, three stores with organic products and three markets. After digestion with concentrated HNO₃ and HClO₄ in a microwave oven, the content of heavy metals and potentially toxic elements (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Co, Hg and As) in the samples was determined by an atomic absorption spectrometer. The dry weight (DW) of the French bean varied from 6.65 to 12.62%. The determined average amounts of heavy metals and potentially toxic elements were in the following ranges: cadmium 0.019-0.25 mg Cd/kg DW and 0.0017-0.0024 mg Cd/kg fresh weight, chromium 0.02-0.25 mg Cr/kg DW and 0.001-0.025 mg Cr/kg fresh weight, copper 7.75-8.74 mg Cu/kg DW and 0.73-0.82 mg Cu/kg fresh weight, nickel 2.48-4.87 mg Ni/kg DW and 0.24-0.36 mg Ni/kg fresh weight, lead 0.61-0.82 mg Pb/kg DW and 0.05- 0.09 mg Pb/kg fresh weight, zinc 27.30-41.02 mg Zn/kg DW and 2.53-3.80 mg Zn/kg fresh weight, molybdenum 1.45-3.18 mg Mo/kg DW and 0.12-0.34 mg Mo/kg fresh weight, cobalt 0.21-0.28 mg Co/kg DW and 0.020-0.024 mg Co/kg fresh weight. The highest content of copper, nickel, cadmium and cobalt were determined in samples from retail chains, zinc and chromium in samples from organic product stores, and the highest amounts of lead and molybdenum were determined in samples from the market and did not exceed the maximum allowable concentration in any sample.

Keywords: harmful substances, maximum allowable concentration, microelements, *Phaseolus vulgaris* L., vegetables

1. Uvod

Grah mahunar (*Phaseolus vulgaris L.*) je jednogodišnja zeljasta biljka iz porodice Fabaceae (Knezović i sur., 2008.). U Republici Hrvatskoj uzgaja se na oko 3600 ha te ga se proizvede oko 8000 t godišnje. Grah mahunar ima visoku prehrambenu vrijednost, a posebice se odlikuje visokim sadržajem bjelančevina povoljnog aminokiselinskog sastava. Bogat je kalijem i fosforom te je značajan izvor vitamina B kompleksa (Matotan, 2008.).

Hrana koja se stavlja u promet može sadržavati štetne tvari kao što su mikotoksini, biotoksini, metaloidi, metali i slično. Štetne tvari su biološke, kemijske i fizikalne tvari koje su štetne za zdravlje ljudi, a nisu namjerno dodane hrani, već je njihova prisutnost u hrani posljedica postupaka tijekom proizvodnje, pripreme, prerade, tretiranja, pakiranja, skladištenja i transporta te hrane ili posljedica zagađenja okoliša. Ukoliko se štetne tvari nalaze u hrani, njihova količina ne smije prelaziti propisane najviše dopuštene količine (NDK), jer se tada ta hrana smatra zdravstveno neispravnom (NN 16/2005).

Teški metali naziv su za grupu metala i metaloida koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Elemente koji pripadaju grupi teških metala, različiti autori definiraju različitim vrijednostima relativne gustoće. Međutim, u literaturi iz biotehničkog područja u Republici Hrvatskoj najčešće se kao granica navodi 5 g/cm³. Teški metali vrlo su heterogenog kemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta, a u svijetu se najčešće nazivaju elementima u tragovima, definirani kao grupa elemenata koji su u vrlo niskim koncentracijama prisutni u većini tala, biljaka i živih organizama (Lončarić i sur., 2012.).

Biljna hraniva su elementi ishrane, odnosno kemijski elementi i molekule organskog ili anorganskog porijekla. Prema značaju za ishranu bilja biljna hraniva i potencijalno toksični elementi mogu se podijeliti u esencijalne, korisne te nekorisne i toksične elemente. Grupa esencijalnih elemenata dijeli se na makroelemente i mikroelemente. U esencijalne makroelemente ubraja se ugljik, kisik, vodik, dušik, fosfor, kalij, kalcij, magnezij i sumpor, a u esencijalne mikroelemente ubraja se željezo, bor, mangan, cink, bakar, molibden, klor i nikel. Kobalt, natrij i silicij pripadaju grupi korisnih elemenata, a u nekorisne i toksične elemente ubrajaju se krom, uranij, kobalt, olovo, živa i arsen (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Teški metali postali su jedan od glavnih abiotičkih faktora s negativnim djelovanjem na žive organizme. Zbog nemogućnosti njihove razgradnje, predstavljaju ozbiljan ekološki i nutritivni

problem. Ukoliko živi organizmi akumuliraju veće količine teških metala, javljaju se posljedice kao što je inhibicija normalnog rasta i razvoja, dolazi do akutnih trovanja, pojave bolesti, pa i smrti organizama. U biljnom organizmu najčešće dolazi do promjena u strukturi tkiva te inhibicije brojnih fizioloških procesa. Konzumacijom kontaminiranih biljaka, teški metali ulaze u prehrambeni lanac te negativno utječu na zdravlje ljudi (Hodžić, 2019.).

1.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je odrediti status teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u plodu graha mahunara na tržištu grada Zagreba te usporedba dobivenih rezultata s najvišom dopuštenom količinom teških metala u povrću.

2. Grah mahunar

2.1. Morfološka i biološka svojstva graha mahunara

Grah mahunar (Slika 1.) spada u jednogodišnje povrtne kulture. Korijen mu je osrednje razvijen i njegov najveći dio nalazi se u oraničnom sloju tla. Glavni korijen mu je vretenast te se iz njega razvijaju brojne bočne žile na kojima su smješteni noduli sa simbiotskim bakterijama. U početnoj fazi vegetacije, korijen se brzo razvija i znatno je razvijeniji od nadzemnog dijela biljke (Matotan, 2004.; Parađiković, 2009.).



Slika 1. Biljka graha mahunara
Izvor: Web 1.

Niske sorte imaju stabljiku koja se grana i visine je od 30 do 40 cm, dok kod visokih sorata stabljika naraste i do 3 m. Presjek stabljike je rebrast i obično je zelene boje, a kod sorata s obojenim zrnom presjek može biti crvenkaste ili ljubičaste boje (Matotan, 2004.).

Prvi listovi koji se razvijaju od klicinih listića jednostavni su i nasuprotni te se sastoje od peteljke i liske srcolikog oblika (Lešić, 2002.). Nakon razvoja prvih listova, pojavljuju se pravi listovi koji su neparno perasti i naizmjenični te su građeni od peteljke i tri liske, od kojih je srednja nešto više razvijena. Liske pravih listova su jajolikog oblika te imaju izraženi vrh

svjetlije ili tamnije zelene boje. Neke sorte mogu imati liske ljubičaste nijanse. Površina liska graha mahunara obrasla je sa sitnim dlačicama (Matotan, 2004.).

Iz pazuha lisnih peteljka pojavljuju se cvjetovi, a obično se javljaju u skupini od 2 do 6 cvjetova zajedno. Cvjetovi su leptirasti, nalaze se na kratkim stapkama, po jedan ili dva na koljencu, a rijede 3 do 4 na malo dužim stapkama (Lešić i sur., 2002., Parađiković, 2009.). Cvjetovi su dvospolni i dužine su od 1,0 do 1,5 cm. Čaška je izgrađena od 5 zelenih listića, a vjenčić od 5 listića koji mogu biti bijele, ružičaste, ljubičaste ili crvene boje. Donje dvije latice su srasle u lađicu, bočne su slobodne i čine krilca, kao i gornja zastavica. Ukupno ima 10 prašnika, od kojih je jedan slobodan, a 9 je međusobno sraslih. Prašnici i tučak su spiralno utisnuti u lađicu. Grah mahunar je samooplodana vrsta, a pomoću kukaca može doći do stranooolodnje (Matotan, 2004.; Parađiković, 2009.).

Plod graha mahunara je mahuna koja može biti različitog oblika, veličine i boje. Grah mahunar nema pergamentnog sloja u unutrašnjosti mahune, a mahuna je u nezrelom stanju ispunjena parenhimskim tkivom te nema celulozne niti (Lešić i sur., 2002.; Parađiković, 2009.). Mahune najčešće uzgajanih sorata su okrugle ili plosnate, duge su od 10 do 20 cm te su žute ili zelene boje. U mahuni može biti do 10 sjemenki. Sjemenke su duge od 1 do 2 cm, široke od 0,5 do 1,0 cm i najčešće su 0,5 cm debele. Oblikom su ovalne, okrugle, eliptične, cilindrične te bubrežaste. Sjemenke su bijele, smeđe, sive ili crne boje, a često mogu biti i šarene. Sjeme graha mahunara je relativno krupno sjeme, a masa 1000 sjemenki najčešće iznosi 200 – 500 g (Lešić i sur., 2002.; Matotan, 2004.).

Grah mahunar spada u termofilne kulture, stoga ima visoke zahtjeve prema toplini, ali zahvaljujući kratkoj vegetaciji može se uzgajati u širokom rasponu klimatskih uvjeta (Lešić i sur., 2002.). Minimalna temperatura koja je potrebna za klijanje i nicanje iznosi od 8 do 10° C. Do velikih šteta na biljkama može doći ukoliko se tijekom vegetacije temperature spuste do 0 °C. Posebno je osjetljiv na temperature u fazi cvatnje te kod početka formiranja mahuna. Ukoliko se tada temperature spuste ispod 15° C ili povećaju iznad 32°C, dolazi do otpadanja cvjetova i formiranih mahuna. Pri temperaturi od 30°C te pri uvjetima loše opskrbljenosti tla vodom i niske vlage zraka može doći do abortivnosti cvjetova. Takvi uvjeti prouzrokuju najveće štete na niskim sortama, ukoliko nastupe prilikom cvatnje srednjih etaža. Tada je nemoguće obaviti jednokratnu mehaniziranu berbu jer ukoliko je berba kada su prvoformirane mahune tehnološki zrele, iznimno je nizak prinos, a ukoliko se čeka tehnološka zrelost vršnih mahuna, donje će biti prezrele. Optimalna temperatura prilikom

cvatnje iznosi oko 23°C (Matoran, 2004.). Korijen graha mahunara osjetljiv je na stagnirajuću vodu, odnosno pomankanje kisika u zoni korijena (Lešić i sur., 2002.).

2.2. Uzgoj graha mahunara

Grah mahunar uspjeva na različitim tipovima tla. Optimalna tla za normalan rast i razvoj su srednjeteška tla koja imaju dobar kapacitet za vodu, dobru dreniranost i strukturu. Najprikladnija reakcija tla je neutralna i slabo kisela. Kod tla kisele reakcije slabije je djelovanje nitrogenih bakterija. Tla koja su zaslanjena nisu prikladna za uzgoj graha mahunara (Lešić i sur., 2002.).

Grah mahunar se obavezno uzgaja u plodoredu. Može se uzgajati iza gotovo svih kultura osim mahunarki (Matotan, 2004.). U plodosmjerni sa povrtnim kulturama slijedi nakon kultura koje su gnojene organskim gnojivima, odnosno nakon kupusnjača, tikvenjača, paprike, rajčice i slično. Dobra je predkultura jer ostavlja u tlu dio dušika vezanog iz zraka putem nitrogenih bakterija te oko 30 t ha⁻¹ suhe tvari organske mase (Lešić i sur., 2002.).

Na dobro opskrbljenom tlu hranivima, gnojdbom je potrebno osigurati očekivano iznošenje hraniva prirodom, dok je na slabo opskrbljenom tlu potrebno povećati količinu hraniva. Potrebna hraniva se primjenjuju u predsjetvenoj obradi te obični nije potrebna prihrana biljaka. Priprema tla za sjetvu graha mahunara obuhvaća osnovnu obradu tla koja ne bi trebala biti dublja od 30 cm, budući da grah mahunar ima plitak korijen. Može se provoditi u jesen ili proljeće, ovisno o predkulturi. Kod predsjetvene pripreme tla potrebno je osigurati dobru strukturu tla sjetvenog sloja kako bi se postigla ujednačena dubina sjetve koja je preduvjet jednoličnog nicanja (Matotan, 2004.; Lešić i sur., 2002.).

Niski grah mahunar ima kratku vegetaciju pa se može sijati kroz duže vremensko razdoblje. Rok sjetve određuje se pojavom zadnjeg proljetnog i prvog jesenskog mraza. Kod prve proljetne sjetve bitno je da nicanje ne nastupi prije mogućeg zadnjeg proljetnog mraza. Također, potrebno je da temperatura tla na dubini od 5 cm bude viša od 10° C. Kod zadnje sjetve bitno je da usjev bude spreman za berbu prije pojave prvih jesenskih mrazeva. Niski grah mahunar sije se na dubinu od 3 do 5 cm, s razmakom između biljaka od 3 do 5 cm, a razmah između redova je od 50 do 70 cm. Takvom sjetvom postiže se od 30 do 40 biljaka/m² (Lešić i sur., 2002.; Parađiković, 2009.).

Herbicidi se primjenjuju prije sjetve, nakon sjetve prije nicanja, a po potrebi i nakon nicanja kada se razvije prvi troperi list. Ukoliko se nakon jačih oborina stvori pokorica, potrebno je provesti međurednu obradu koja treba biti na plićoj dubini kako nebi došlo do oštećenje površinskog korijenja (Lešić i sur., 2002.).

Tijekom vegetacije za normalan rast i razvoj graha mahunara potrebno je od 250 do 350 mm oborina u ravnomjernom rasporedu. Najkritičnije razdoblje je vrijeme cvatnje i neposredno poslije cvatnje koje je bitno za normalan razvoj mahuna. Kišenje je najčešći način navodnjavanja, čime se ujedno i podiže vlaga zraka što pozitivno utječe na cvatnju zametanje mahuna (Lešić i sur., 2002.; Matotan, 2004.).

Jedan od preduvjeta zdravog usjeva graha mahunara jest upotreba sjemena kultivara koje je otporno na palež. Sjeme se može tretirati odgovarajućim insekticidom kako bi se izbjegao napad grahove muhe te odgovarajućim fungicidom koji ga štiti od bolesti korijenovog vrata. Korisno je preventivno prskanje odgovarajućim sredstvima protiv bakterijskih i gljivičnih bolesti, a provodi se u fazi od 2 do 3 tropera lista. Najčešći štetnik graha mahunara su lisne uši (Lešić i sur., 2002.).

3. Teški metali i potencijalno onečišćujući elementi

Onečišćujuće tvari su tvari koje mogu uzrokovati promjenu fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika zemljišta. Kao posljedica dolazi do smanjenja proizvodne sposobnosti zemljišta, odnosno te tvari ograničavaju korištenje zemljišta u poljoprivrednoj proizvodnji. Zbog svojih svojstava mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi kao i na biljni i životinjski svijet. Onečišćujuće tvari su organske onečišćujuće tvari, radionuklidi, patogeni organizmi te teški metali i potencijalno onečišćujući elementi, odnosno kadmij, krom, bakar, živa, nikal, olovo, cink, molibden, arsen i kobalt. U tlo dopijevaju kao rezultat industrijske proizvodnje, rudarstva, poljoprivrede, prometa, incidentnih situacija te kao posljedica vojnih aktivnosti, otpada, elektrana i slično (NN 71/2019).

Poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima poljoprivrednih tala primjenom različitih agrotehničkih mjera kao što su primjena mineralnih i organskih gnojiva, kondicioniranje tla, aplikacija pesticida te navodnjavanje i fertigacija. Upotreba različitih tvari koji sadrže teške metale značajno je porasla radi postizanja stabilnosti prinosa. Raspoložive koncentracije teških metala u tlima značajno su niže od ukupnih koncentracija, ali to ovisi prvenstveno o svojstvima tala i pojedinom teškom metalu (Lončarić i sur., 2012.).

Kada biljke rastu na tlu koje je kontaminirano teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima, dolazi do niza štetnih posljedica u biljnom organizmu. Koncentracija teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u biljkama ovisi o biljnoj vrsti, sorti, stadiju razvoja, biljnom organu te koncentraciji i biopristupačnosti tih elemenata u tlu. Iako su biljke važan izvor esencijalnih nutrijenata u ljudskoj prehrani, mogu sadržavati i značajne količine teških metala. Teški metali akumuliraju se u korijenu ili se translociraju u nadzemni dio biljke. Obično je najveća koncentracija teških metala u korijenu, manja je u stabljici, zatim u listovima, a najmanja je koncentracija u plodovima. Teški metali (npr. cink, bakar, mangan, molibden, nikal) uključeni su u brojne važne procese u biljci. Sudjeluju u redoks procesima, bitni su za funkcioniranje enzima, fotosinteze, respiracije, ekspresiju i regulaciju gena, sintezu proteina te za obrambene mehanizme biljke. Koncentracija teških metala koja je potrebna za normalan rast i razvoj biljke i koncentracija koja izaziva toksičan

učinak ovisi o biljnoj vrsti, stadiju razvoja te o koncentraciji drugih elemenata u biljci (Lončarić i sur., 2012.; Stančić i sur., 2016.).

Toksični efekt teških metala javlja se putem četiri glavna mehanizma:

- 1) Uzrokuju oksidacijski stres te mijenjaju permeabilnost i integritet membrana. Većina teških metala uzrokuje formiranje reaktivnih oblika kisika (ROS) kao što su H_2O_2 , O_2^- i OH^- . Reaktivni oblici kisika negativno utječu na biljnu stanicu jer inhibiraju prolaz vode i hraniva kroz transportne proteine te uzrokuju lipidnu peroksidaciju. Dolazi do promjene u fluidnosti, stabilnosti i strukturi membrane čime su inhibirani neki procesi poput prijenosa elektrona u kloroplastu i mitohondriju.
- 2) Reagiraju sa sulfhidrilnim skupinama čime postaju sastavni dio enzima i proteina. Time ometaju aktivnost enzima u biljnoj stanici.
- 3) Slični su određenim funkcionalnim skupinama pa postaju kompetitori funkcionalnim skupinama u brojnim staničnim procesima.
- 4) Zamjenjuju esencijalne ionske kofaktore u enzimima i signalnim molekulama. Zamjena iona u enzimima remeti aktivnost enzima, a zamjena iona u signalnim molekulama može poremetiti ekspresiju gena čime se inhibira sinteza potrebnih proteina (DalCorso, 2012.).

Teški metali mogu negativno utjecati na sve fiziološko-biokemijske procese biljaka. Kao rezultat javljaju se anatomske i morfološke promjene te dolazi do smanjenja produkcije organske tvari i do promjene kemijskog sastava biljaka. Vidljivi simptomi toksičnog djelovanja teških metala na biljke najčešće su nespecifični. Prvi vidljivi simptomi su smanjenje rasta biljke i pojava kloroze i nekroze. Kod većine biljaka promjene se prvo uočavaju na starim, a kasnije i na mladim listovima. Često dolazi do odumiranja starih listova, a rast mladih je značajno smanjen. Kod brojnih biljaka visoke koncentracije teških metala mogu uzrokovati njihovo odumiranje. Teški metali specifično utječu na proces fotosinteze te je fotosintetski aparat posebno osjetljiv na djelovanje teških metala. Djeluju prvenstveno na fotosustav II, fotofosforilaciju te na tok transporta elektrona. Teški metali utječu na metabolizam pigmenata te dolazi do opadanja sadržaja fotosintetskih pigmenata. Kada su teški metali prisutni u citoplazmi i mitohondrijima, inhibiraju proces disanja (Asati i sur., 2016.; Gjorgieva Ackova, 2018.; Rajković i sur., 2012.). Također, teški metali mogu djelovati

genotoksično, negativno utječu na sintezu i duplikaciju DNA te uzrokuju kromosomske aberacije (Cheng, 2003.).

Osim štetnog djelovanja na biljni organizam, prisutnost teških metala u namirnicama izaziva negativne posljedice na ljudsko zdravlje. Pored oštećenja organa i sustava u ljudskom organizmu, teški metali mogu biti kancerogeni. Od povrća, najviše teških metala ima u lisnatom povrću, zatim manje u korjenastom, a najmanji je sadržaj teških metala u plodovitom povrću (Zwolak i sur.,2019.).

3.1. Cink

3.1.1. Cink u tlu

Prosječna količina cinka u tlu varira od 5 do 20 mg Zn/kg tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina cinka prelazi najvišu dopuštenu količinu od 60 mg Zn/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5, 150 mg Zn/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 200 mg Zn/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). Veći sadržaj cinka imaju tla koja su nastala trošenjem bazičnih stijena jer kisele stijene sadrže malo cinka (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Antropogene aktivnosti koje mogu povećati sadržaj cinka u tlima su primjena poljoprivrednog otpada, zaštitnih sredstava te otpadnih muljeva iz industrije lakih metala, a znatno manja količina unosi se primjenom mineralnih gnojiva (Čoga i Slunjski, 2018.).

Koncentracija cinka u otopini tla obično je vrlo niska, jer je većina cinka vezana na adsorpcijski kompleks tla. Mobilnost cinka veća je u tlima s niskom reakcijom, a u tim uvjetima može doći i do njegovog ispiranja iz profila tla (Gluhić, 2004.). Na pristupačnost cinka najviše utječe reakcija tla, redoks potencijal te koncentracija drugih iona, naročito fosfatnog. Pristupačnost cinka opada s povećanjem reakcije tla (Čoga i Slunjski, 2018.). Cink se u tlima s visokom reakcijom taloži u netopive oblike kao Zn-karbonat i Zn-hidroksid (Gluhić i Dekić, 2018.). Također, kada je u tlu visoka koncentracija fosfatnog iona dolazi do smanjenja topljivosti cinka uslijed njegovog taloženja fosfatnim ionom (Čoga i Slunjski, 2018.). Na pristupačnost cinka utječe i količina organske tvari u tlu. Cink s organskom tvari

tvori kompleksne organske spojeve, pri čemu topivi cink čini komplekse s amino- i fulvokiselinama, a netopivi s huminskim kiselinama (Gluhić i Deklić, 2018.).

3.1.2. Cink u biljkama

Cink je esencijalni mikroelement u ishrani bilja. Sadržaj cinka u biljkama ovisno o biljnoj vrsti varira u granicama od 0,6 do 83 mg Zn/kg suhe tvari. Biljka cink usvaja aktivnim putem u obliku kationa kao Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $Zn(OH)^+$ te u obliku Zn-helata. Pri usvajanju cinka utvrđena je kompeticija s kationima Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , a niske temperature i suvišak fosfora također otežavaju njegovo usvajanje. U ksilemu se nalazi kao slobodni ion te u obliku citrata i helata, a pokretljivost u biljci mu je osrednja (Kabata Pendias i Pendias, 2001.; Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Cink ima značajnu fiziološku ulogu u biljnom organizmu. Sudjeluje u građi i aktivator je brojnih enzima. Sastavni je dio dehidrogenaze, superoksid-dismutaze, karboanhidrataze i drugih enzima, te aktivira aldolaze, DNAaze, izomeraze i brojne druge enzime. Značajan je u biosintezi DNA i RNA, kao i u sintezi proteina te sudjeluje u stabilizaciji biomembrana. Cink povećava otpornost biljaka na niske temperature, sušu i bolesti. Također, sudjeluje u usvajanju i transportu fosfora. Nedostatak cinka u biljkama očituje se u vidu međuzilne kloroze, skraćivanju internodija i pojavi sitnih listova (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Kod visokih koncentracija cinka u tlu, na biljkama se uočavaju simptomi njegove toksičnosti. Dolazi do inhibicije rasta korijena i izdanka te je narušena struktura biljke (Gjorgieva Ackova, 2018.). Cink inhibira rast primarnog korijena kao i razvoj bočnog korijenja (DalCorso, 2012.). Javlja se kloroza koja u početku obuhvaća mlade listove, a kasnije se širi i na stare listove (Gjorgieva Ackova, 2018.). Kloroza može biti praćena i nekrozom listova te kod nekih biljnih vrsta i smanjenjem prinosa (DalCorso, 2012.). Višak cinka negativno utječe na diobu stanica, što se očituje smanjenjem lisne površine i broja listova na biljci. Uzrokuje smanjenje klijavosti sjemena, jer utječe na aktivnost amilaze koje embriju biljaka služe za razgradnju škroba (Kaur i Garg, 2021.). Narušava strukturu kloroplasta čime inhibira sintezu ATP-a i NADPH-a, što se negativno odražava na fotosintezu (Reichman, 2002.). U kompleksu nastajanja kisika (oxygen-evolving complex – OEC), odnosno okso-metalnoj skupini koja se sastoji od četiri manganova iona i jednog iona kalcija koja je mjesto oksidacije vode, cink zamjenjuje mangan zbog čega se smanjuje oksidacija vode te dolazi do inhibicije oba

fotosustava i transporta elektrona. Nadalje, cink uzrokuje oksidacijski stres, koji dovodi do oštećenja lipida membrane čime se mijenja njena permeabilnost (Tsonev i Cebola Lidon, 2012.).

3.1.3. Cink u ljudskom organizmu

Cink je esencijalni mikroelement u ljudskom organizmu. Preporučena dnevna doza cinka za muškarce iznosi 11 mg Zn/dan, za žene 8 mg Zn/dan, a letalnom dozom smatra se dnevni unos veći od 27 mg Zn/dan (Plum i sur., 2010.). Cink se javlja u većini hrane, a najveći unos je putem žitarica, kikirikija, školjkaša, mesa te mliječnih proizvoda (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Cink je neophodan za normalno funkcioniranje imunološkog i živčanog sustava. Sastavni je dio brojnih enzima i proteina te je značajan antioksidans. Važan je za rast i razvoj fetusa te za sintezu neurotransmitera u mozgu. Manjak cinka dovodi do smanjene produkcije inzulina i poremećaja u regulaciji šećera u krvi, slabljenja imunološkog sustava te do problema mentalnog razvoja kod djece (Nriagu, 2007.).

Smatra se da cink nije kancerogen, a simptomi njegove toksičnosti rijetka su pojava (Nriagu, 2007). Kod prekomjerne koncentracije cinka u organizmu dolazi do prekomjernog izlučivanja bakra i mangana, javlja se mučnina, proljev i glavobolja (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

3.2. Bakar

3.2.1. Bakar u tlu

Prosječna količina bakra u tlu kreće se od 5 do 50 mg Cu/kg tla (Čoga i Slunjski, 2018.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina bakra prelazi najvišu dopuštenu količinu od 60 mg Cu/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5,9 mg Cu/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 120 mg Cu/ kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6,0 (NN 71/2019). Više bakra sadrže tla koja su nastala trošenjem bazičnih stijena (Čoga i Slunjski, 2018.). Bakar potječe iz primarnih minerala u kojima se nalazi u obliku Cu^+ , a nakon raspadanja minerala oksidira se u Cu^{2+} (Vukadinović i Vukadinović,

2011.). Najznačajniji antropogeni izvori bakra u tlu potječu od uporabe organskog gnojiva, primjene pesticida na bazi bakra te kao posljedica rudarstva i metalurške industrije (Rehman i sur., 2019.).

Visoka razina bakra u tlu je toksična za mikroorganizme te time ometa kruženje hranjivih tvari, odnosno mineralizaciju esencijalnih hraniva poput dušika i fosfora (Rehman i sur., 2019.). Većina bakra u tlu vezana je na organsku tvar te okside mangana i željeza, a samo se mali dio nalazi u otopini tla. Na njegovu pristupačnost najviše utječe reakcija tla i sadržaj organske tvari (Parat i sur., 2002.). Pri kiseloj reakciji tla pristupačnost bakra se povećava, a s povećanjem sadržaja organske tvari bakar postaje manje raspoloživ jer gradi vrlo stabilne spojeve s organskom tvari tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Nedostatak bakra javlja se na karbonatnom tlu i humusnom tlu (Čoga i Slunjski, 2018.) te na tlima koja imaju visoke koncentracije cinka i molibdena (Halamić i Miko, 2009.).

3.2.2. Bakar u biljkama

Bakar pripada grupi esencijalnih elemenata u ishrani bilja. Ima značajnu fiziološku ulogu u biljnom organizmu, a biljke ga usvajaju aktivnim putem u obliku kelata i kao slobodan ion Cu^{2+} . Prilikom usvajanja dolazi do antagonizma sa željezom, manganom i cinkom te ukoliko su biljke dobro opskrbljene dušikom i fosforom dolazi do njegovog nedostatka. Akumulira se u korijenu te je njegova translokacija u nadzemni dio biljke ograničena (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Bakar je aktivator enzima, sudjeluje u sintezi proteina i antocijana, stabilizira molekulu klorofila (Vukadinović i Vukadinović, 2011.), u fotosintezi sudjeluje u transportu elektrona i ima ulogu u staničnom disanju (Yurela, 2005.). Također, ima značajnu ulogu u metabolizmu ugljikohidrata i dušikovih spojeva, formiranju polena te u sintezi nukleinskih kiselina. Biljke koje su dobro opskrbljene bakrom imaju veću otpornost na niske temperature (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Prosječna količina bakra u biljkama je od 5 do 30 mg/kg suhe tvari (Kumar i sur., 2021.). Uslijed nedostatka bakra javljaju se simptomi poput kloroze, nekroze te odumiranja mladog lišća i vršnih izdanaka (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Biljke koje rastu na tlu koje je kontaminirano bakrom pokazuju simptome njegove toksičnosti. Dolazi do deformacije i smanjenog rasta korijena što uzorkuje otežano primanje hraniva i vode. Zabilježena je inhibicija rasta te pojava kloroze i nekroze na listovima.

Utvrđen je manji sadržaj klorofila u listovima te promjena strukture kloroplasta i promjena u sastavu tilakoidnih membrana. Povećane koncentracije bakra uzrokuju poremećaje u procesu fotosinteze i staničnog disanja te se javlja oksidativni stres (Yurela, 2005.). Uslijed viška bakra smanjena je stopa fotosinteze zbog interakcije bakra sa proteinskom podjedinicom D2 reakcijskog središta fotosustava II. Također, uzrokuje degradaciju lamela, prestanka formiranja grana tilakoida te povećanje broja i veličine plastoglobula. Razgrađuju se ekstrinzični proteini kompleksa za razvijanje kisika i citokrom b_{559} koji je jedan od citokroma koji prenosi elektrone u fotosintezi. Višak bakra inhibira enzime RuBisCo i fosfoenolpiruvat karboksilazu koji su važni u Calvinovom ciklusu (Asati i sur., 2019.; DalCorso, 2012.).

3.2.3. Bakar u ljudskom organizmu

Bakar spada u esencijalne mikroelemente u ljudskom organizmu. Prihvatljivi dnevni unos koji neće imati negativne posljedice na ljudsko zdravlje iznosi 0,07 mg Cu/kg tjelesne težine. Bakar se nalazi gotovo u svim namirnicama koje konzumiramo, a glavnim izvorom smatraju se životinjske iznutrice, mahunarke, suho voće, cjelovite žitne pahuljice i gljive (Web 2, 2022.).

U ljudskom organizmu bakar je važan za funkcioniranje mnogih enzima, ima ulogu u sintezi hemoglobina i radu štitnjače te je neophodan za održavanje čvrstoće epitelnog i vezivnog tkiva (Osredkar i sur., 2011.). Gotovo sav bakar u organizmu vezan je s proteinima, a preostali slobodni ioni imaju toksičan učinak.

Visoke koncentracije slobodnih iona bakra uzrokuju oštećenje jetre, neurološke poremećaje te pojavu tumora (Bost i sur., 2016.).

3.3. Nikal

3.3.1. Nikal u tlu

Nikal je element čiji sadržaj u tlima izuzetno varira obzirom na matičnu stijenu iz koje se tlo razvilo. Veću koncentraciju nikla imaju tla koja su nastala trošenjem bazičnih stijena. Tla koja su nastala na serpentinu mogu sadržavati od 100 do 7000 mg Ni/kg tla dok u ostalim

tlima uobičajeni raspon iznosi od 5 do 500 mg Ni/kg tla (Čoga i Slunjski, 2018.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim kada količina nikla prelazi najvišu dopuštenu količinu od 30 mg Ni /kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5,50 mg Ni/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 75 mg Ni/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). Osim geogenog porijekla, nikal u tlo dospijeva primjenom otpadnih muljeva i fosfornih gnojiva te putem izgaranja goriva (Čoga i Slunjski, 2018.).

Osim u obliku kelata, nikal se u tlu pojavljuje u obliku ionskih oblika kao Ni^{2+} , NiOH^+ , HNiO_2^- te kao $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Na mobilnost i pristupačnost nikla u tlu najviše utječe reakcija tla, sadržaj organske tvari, minerala gline te oksida željeza i mangana (Barman i sur., 2015.). Nikal se smatra relativno slabo mobilnim u tlu jer ima veliku tendenciju vezanja na minerale gline i okside željeza i mangana. Pristupačnost nikla povećava se kada je reakcija tla manja od 6,5 jer su u tim uvjetima mnoge Ni-komponente relativno topljive. Također, pristupačnost nikla može se povećati primjenom većih količina fosfornih gnojiva, dok primjena kalijevih i kalcijevih gnojiva smanjuje njegovu dostupnost (Čoga i Slunjski, 2018.).

3.3.2. Nikal u biljkama

Nikal je esencijalni mikroelement u ishrani bilja. Međutim, za normalan rast i razvoj biljaka potrebna ga je vrlo mala količina (Asati i sur., 2016.). Prosječna koncentracija nikla u biljkama iznosi od 1 do 10 mg Ni/kg suhe tvari (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Nikal u biljku može ući pasivnim i aktivnim transportom te se smatra se da u biljku ulazi istim putem kao bakar, cink i magnezij. Utvrđeno je da je pri usvajanju u kompeticijskim odnosima s bakrom, cinkom, kobaltom i olovom, dok magneziji ne inhibira njegovo usvajanje od strane biljke (Chen i sur, 2009.). Nikal je dobro pokretljiv u ksilemu i floemu, stoga dio apsorbiranog nikla ostaje akumuliran u korijenu, a dio se akumulira u listovima, plodovima i sjemenu (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Nikal ima ulogu u usvajanju željeza i procesu klijanja sjemena. Također, neophodan je za rad ureaze kao i brojnih drugih enzima (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Simptomi nedostatka nikla rijetko se pojavljuju, jer ga u tlu ima u dovoljnim količinama s obzirom na potrebe biljaka. Simptomi koji se mogu javiti kod njegovog nedostatka su kasniji ulazak biljaka u generativnu fazu, kloroza i nekroza uzrokovana slabom opskrbom biljaka željezom,

gubitak plodova, skraćivanje internodija te oštećenje korijenovog sustava (Ahmad i sur. 2011.).

Biljke koje rastu na tlu koje je kontaminirano niklom pokazuju simptome njegove toksičnosti. Smanjen je rast korijena i nadzemnog dijela biljke te je smanjeno grananje stabljike i klijavost sjemena. Dolazi do deformacija listova i cvjetova, javlja se nekroza listova te dolazi do njihovog opadanja. Utječe na otvaranje i zatvaranje puči što se negativno odražava na transpiraciju. Visoke koncentracije nikla negativno utječu na fotosintezu, jer nikal oštećuje strukturu kloroplasta, narušava sintezu klorofila i transport elektrona (Ahmad i sur., 2011.) te može zamijeniti Mg^{2+} u klorofilu kao i u RuBisCu. Također, poznato je da su fotosustav I i II osjetljivi na višak nikla, jer oštećuje kompleks za razvoj kisika (DalCorso, 2012.). Višak nikla može smanjiti mitotičku aktivnost meristema korijena te uzrokovati kromosomske aberacije i točkaste mutacije DNA (Anjum i sur., 2015). Nadalje, višak nikla može uzrokovati nedostatak određenih hraniva u biljkama poput kalcija, kalija, magnezija željeza i mangana, a kako utječe na metabolizam dušika, prvenstveno dolazi do smanjenog sadržaja dušika u listovima (DalCorso, 2012.).

3.3.3. Nikal u ljudskom organizmu

Nikal je mikroelement čija fiziološka uloga u ljudskom organizmu još uvijek nije otkrivena. Tolerantni dnevni unos nikla je 5 μg Ni/kg tjelesne težine. Putem prehrane se unese mala količina nikla, a namirnice koje ga sadrže najviše su žitarice, orasi i kakao (Šarkanj i sur., 2010.).

Nehrđajući čelici koji sadrže nikal, važni su u prehrambenoj industriji jer se upotrebljavaju u izradi spremnika ili procesne opreme. Hrana koja dolazi u doticaj sa takvom opremom može biti kontaminirana niklom (Šarkanj i sur., 2010.). Također, nikal u ljudski organizam može ući dermalnim putem jer se nalazi u odjeći, nakitu i kovanicama (Poonkothai i Shyamala-Vijayavathi, 2012.).

Nikal može izazvati oštećenje jetre, bubrega, slezene, alergijske reakcije i dermatitis te se smatra da može biti kancerogen (Poonkothai i Shyamala-Vijayavathi, 2012.).

3.4. Molibden

3.4.1. Molibden u tlu

Prosječna količina molibdena u tlu iznosi oko 2 mg Mo/kg tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko sadrži više molibdena od propisane najviše dopuštene količine od 15 mg Mo/kg tla (NN 71/2019). Minerali koji sadrže molibden su olivin i molibdenit, a pojavljuje se i u obliku sulfida kao MoS₂ (Čoga i Slunjski, 2018.). Najznačajnije antropogene aktivnosti koje pridonose povećanju koncentracije molibdena u tlu su rudarstvo i metaloprerađivačka industrija (Marks i sur., 2015.).

U otopini tla nalazi se u niskoj koncentraciji te je većinom adsorbiran na koloide tla ili vezan u organskoj tvari i mineralima. Najčešći oblici molibdenovog iona u tlu su MoO₄²⁻ i HMoO₄⁻, a samo rijetko se pojavljuje u obliku metalnog iona (Čoga i Slunjski, 2018.). Na pristupačnost molibdena najviše utječe reakcija tla. Pri niskim reakcijama tla molibdenovi ioni su vrlo čvrsto vezani na okside željeza, aluminijske i mangana te su slabo pristupačni (Marks i sur., 2015.). Pristupačnost se povećava s povećanjem reakcije tla, stoga je osim dodavanja molibdena u tlo putem gnojiva, nezaobilazna mjera u povećanju njegove pristupačnosti kalcijacija tla. Hidroksilni ioni pokazali su se kao najefikasniji ioni u zamjeni molibdenovih iona adsorbiranih na minerale tla. Molibden koji se nalazi u organskoj tvari tla smatra se zanemarivim, jer postaje pristupačan tek nakon mineralizacije organske tvari (Čoga i Slunjski, 2018.).

3.4.2. Molibden u biljkama

Prosječna količina molibdena u biljkama kreće se od 0,1 do 0,5 mg Mo/kg suhe tvari, a veći sadržaj molibdena imaju biljke koje spadaju u porodice mahunarki i kupusnjača. Biljke usvajaju molibden kao MoO₄²⁻, Mo⁴⁺ i Mo⁵⁺. Usvajanje molibdena potpomognuto je s Mg²⁺ i NH₄⁺, dok na usvajanje antagonistički djeluju ioni OH⁻ i SO₄²⁻. U biljci egzistira u obliku aniona, a smatra se da mu je pokretljivost osrednja (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Molibden je važan za oksidaciju sulfita i redukciju nitrata. Kada biljka nema dovoljne količine molibdena smanjuje se sinteza proteina, narušava se struktura kloroplasta te je

usporen rast biljke. Također, smanjen je katabolizam aminokiselina koje sadrže sumpor. Simptomi nedostatka najprije se uočavaju na starom lišću u vidu kloroze te dolazi do uvijanja listova (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Biljke su tolerantne na visoke koncentracije molibdena u tlu pa je opasnost od toksičnog učinka na biljke vrlo mala. Međutim, veće koncentracija molibdena u biljci mogu utjecati na rast biljaka kao i na prinos. Najčešći simptom toksičnosti je pojava zlatne do žuto narančaste kloroze listova. Daljnje promjene uključuju inhibiciju internodijalnog rasta, zadebljanje stabljike, nicanje pazušnih pupova te zadebljanje starih listova (Anke i Seifert, 2007.). Inhibiran je rast korijena i nadzemnog dijela biljke te se mijenja anatomija lista, korijena i stabljike. Povišen unos molibdena može ometati metaboličke procese i uzrokovati niz fizioloških poremećaja. Dolazi do deformacije mezofilnog tkiva lista te je uočeno slabije diferenciranje stanica. Kod nekih biljnih vrsta može doći do dezorganizacije tilakoidnih membrana te oštećenja fotosustava II. Višak molibdena može uzrokovati povećane razine antocijana u kotiledonima i hipokotiledonima te nakupljanje klorofila *a* i *b* u biljnom tkivu. Nadalje, višak molibdena može uzrokovati nedostatak magnezija i mangana. Također, u biljci dolazi do promjena u antioksidacijskom enzimatskom sustavu, odnosno zabilježena je povećana aktivnost peroksidaza i katalaza. Gentoksičnost molibdena još uvijek nije dokazana (Anjum i sur., 2015.).

3.4.3. Molibden u ljudskom organizmu

Molibden je esencijalan element u tragovima u ljudskom organizmu, a tolerantni dnevni unos iznosi 9 µg Mo/kg tjelesne težine (Schwarz i Belaidi, 2013.). Neke od namirnica koje su bogate molibdenom su heljda, soja, leća, bijeli luk, orah, zob i riža, dok meso, voće i povrće sadrže malo molibdena (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Molibden je komponenta brojnih enzima (Schwarz i Belaidi, 2013.) te sudjeluje u metabolizmu sumpora (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

Postoji malo podataka o toksičnosti molibdena, a simptomi koji se javljaju kod povećanog unosa su glavobolja, bol u zglobovima, poremećaj metabolizma mokraćne kiseline te neplodnost kod muškaraca (Novotny, 2011.). Također, može doći do prekomjernog izlučivanja bakra iz organizma (Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

3.5. Kobalt

3.5.1. Kobalt u tlu

Prosječna količina kobalta u tlima varira od 0,02 do 0,5 mg Co/kg tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina kobalta prelazi najvišu dopuštenu količinu od 30 mg Co/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5,5 mg Co/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 60 mg Co/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). U mineralima se najčešće pojavljuje uz željezo, sumpor, arsen i selen. Najveći sadržaj kobalta imaju tla razvijena na serpentinitima, dok do njegovog nedostatka može doći na tlima iznad krupnozrnatih sedimenata ili granita (Halamić i Miko, 2010.). Osim geogenog porijekla, kobalt u tlo dopijeva izgaranjem nafte i ugljena te putem ispušnih plinova automobila (Jug, 2016.).

U tlu se pojavljuje u dva oksidacijska stanja, odnosno kao Co^{2+} i Co^{3+} . Na njegovu mobilnost u tlu izuzetno utječu oksidi željeza i mangana, pri čemu je sorpcijska veza na okside mangana jača u odnosu na okside željeza. Na mobilnost i pristupačnost kobalta utječe i reakcija tla, sadržaj organske tvari te minerala gline. Zbog koprecipitacije sa željezovim i manganovim spojevima, kobalt je mobilan samo u tlima koja imaju nisku reakciju. Montmorilonit i ilit imaju veliki kapacitet sorpcije iona kobalta te se tako vezan kobalt lako oslobađa i postaje pristupačan biljkama. Iako se tla bogata organskom tvari poznata po niskom udjelu i pristupačnost kobalta, stvaranjem Co-kelata kobalt postaje lako pristupačan biljkama (Cabata-Pendias i Pendias, 2001.).

3.5.2. Kobalt u biljkama

Kobalt pripada u grupu korisnih elemenata u ishrani bilja. Količina kobalta u biljkama varira u rasponu od 1 do 40 mg Co/kg suhe tvari (Vukadinović i Vukadinović, 2011.). Biljke kobalt usvajaju kao Co^{2+} aktivnim transportom. Dio usvojenog kobalta ostaje u vakuolama korijenovih stanica, a dio se prenosi pomoću liganda u nadzemni dio biljke. U ksilemu se prenosi transpiracijskim tokom, a zbog slabe pokretljivosti unutar biljke, samo mala količina kobalta se premješta iz stabljike u listove (Hu i sur., 2021.; Li i sur., 2009.).

Kobalt u niskim koncentracijama ima pozitivan učinak na rast i razvoj biljaka. Istraživanja pokazuju da pozitivno utječe na rast korijena i izdanka, grananje stabljike, broj plodova i sjemena te na sadržaj antocijanina i flavonoida (Hu i sur., 2021.; Li i sur., 2009.). Sastavni je dio vitamina B12, a posebno je značajan za leguminoze jer je neophodan za fiksaciju N₂ (Vukadinović i Vukadinović, 2010.). Kod njegovog nedostatka na biljkama se uočava kloroza i nekroza te smanjenje prinosa. Kod leguminoza se uočavaju manji listovi blijedožute boje, biljke su niže, imaju manje plodove te im je smanjen rast korijena i količina nodula (Hu i sur., 2021.).

Kobalt u visokim koncentracijama ima toksičan učinak na biljke. Poznato je da inhibira niz enzima te uzrokuje nepovratne štete u metaboličkim procesima stanice. Uzrokuje oštećenje endoplazmatskog retikuluma u stanicama korijenovog vrha te oštećenje kromosoma čime inhibira mitozu stanica. Također, u mitozu utječe na mitotičko vreteno te inhibira proces citokineze i kariokineze (Anjum i sur., 2015.; Palit i sur., 1994.). Djeluje kompeticijski na magnezij i željezo u kloroplastu te blokira sintezu enzima i proteina koji su potrebni za sintezu klorofila, što dovodi do smanjenja sinteze klorofila. Nadalje, inhibira transport elektrona i fiksaciju ugljika te oštećuje reakcijsko središte fotosustava II čime negativno utječe na proces fotosinteze. Kobalt ometa translokaciju fosfora, sumpora, cinka, bakra i mangana u nadzemni dio biljke. Također, inhibira rad antioksidativnih enzima zbog čega dolazi do oksidacijskog stresa. Sve to rezultira smanjenim rastom korijena i izdanka te pojavom kloroze i nekroze na listovima (Hu i sur., 2021.).

3.5.3. Kobalt u ljudskom organizmu

Kobalt je esencijalni element u ljudskom organizmu. Tolerantna dnevna doza kobalta iznosi od 1,6 do 8 µg Co/kg tjelesne težine. Neophodan je za ljudsko zdravlje jer je sastavni je dio vitamina B12. Značajna količina kobalta u organizam se unosi konzumiranjem lisnatog povrća, kave, čokolade, maslaca i ribe (Leyssens i sur., 2017.). Kod njegovog nedostatka dolazi do slabokrvnosti. Nakon unosa u organizam, kobalt se najduže zadržava u jetri, bubrezima i slezeni. Primarni organi koje oštećuje su koža i respiratorni organi. Također, može uzrokovati i oštećenje živčanog sustava te se pretpostavlja da može biti kancerogen (Leyssens i sur., 2017.; Šarkanj i sur., 2010.).

3.6. Krom

3.6.1. Krom u tlu

Prosječna količina kroma u tlu varira od 7 do 221 mg Cr/kg tla (Čoga i Slunjski, 2018). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina kroma prelazi najvišu dopuštenu količinu od 40 mg Cr/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5, 80 mg Cr/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 120 mg Cr/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). Veću koncentraciju kroma imaju tla koja su nastala na ultrabazičnim stijenama trošenjem serpentina, kromita, olivina i piroksena (Lilli i sur., 2015.). Osim geogenog podrijetla, značajne količine kroma u tlo dopijevaju primjenom fosfornih i organskih gnojiva, kalcizacijom te kao posljedica kožarske, kemijske i metalurške industrije (Ertani i sur., 2017.).

Mobilnost i pristupačnost kroma u tlu najviše ovisi o reakciji tla, redoks potencijalu, sadržaju organske tvari te o koncentraciji drugih elemenata (Ertani i sur., 2017.). Krom je u tlu prisutan u Cr^{3+} i Cr^{6+} obliku, od kojih se Cr^{6+} smatra više toksičnim, topljivim, stabilnim, mobilnim i pristupačnim oblikom (Banks i sur., 2006.). Visoka reakcija tla te prisutnost manganovih oksida direktno utječu na oksidaciju Cr^{3+} u Cr^{6+} (Chattopadhyay i sur., 2010.). Također, trovalentni krom pri visokoj reakciji tla oksidira u kromat koji je toksičan, te je mobilniji i pristupačniji u odnosu na Cr^{3+} . Uz prisutnost organske tvari pri niskoj reakciji tla kromat se reducira u Cr^{3+} (Čoga i Slunjski, 2018.). Anorganski krom veže se s organskim kiselinama koje luči korijen, čime prelazi u organsku formu te je na taj način topljiv i dostupan biljci. Krom u tlu može biti imobiliziran određenim korijenovim eksudatima te oksidima željeza i aluminijskim (Banks i sur., 2006.).

3.6.2. Krom u biljci

Krom nije esencijalni element za biljke. Količina kroma u biljkama obično varira u rasponu od 0,02 do 0,2 mg Cr/kg suhe tvari (Cabata-Pendias i Pendias, 2001.). Biljke koje rastu na onečišćenom tlu mogu akumulirati veće količine kroma, a to može izazvati niz negativnih posljedica u biljnom organizmu. Dolazi do inhibicije rasta, ometanja procesa fotosinteze, disanja, unosa vode i hraniva te dolazi do strukturnih promjena. Biljke

apsorbiraju krom u Cr^{3+} i Cr^{6+} obliku. Cr^{3+} ulazi u biljku pasivnim putem, a Cr^{6+} putem transportera za sulfat. Najvećim se dijelom zadržava u korijenu, a samo mala količina se translocira u nadzemne organe (Singht i sur., 2013.).

Krom u korijenu ometa diobu stanica zbog čega je inhibiran rast korijena. Smanjeni rast korijena negativno se odražava na adsorpciju i transport hraniva i vode, a kao posljedica javlja se smanjeni rast nadzemnog dijela biljke. Krom smanjuje broj i veličinu listova na biljci te se na lišću pojavljuju simptomi poput uvrnuća, međuzilne kloroze i nekrotičnih pjega. Također, dolazi do redukcije u broju cvjetova, a samim time i zrna te je smanjena klijavost sjemena. Kod nekih biljaka uočene su promjene na staničnoj razini poput promjene oblika jezgre, oštećenje ovojnice kloroplasta i mitohondrija te nepravilan raspored cisterni u endoplazmatskom retikulumu. Krom negativno utječe na fotosintezu jer uzrokuje smanjenje broja fotosintetskih pigmenata i ometa prijenos elektrona. Nadalje, negativno utječe i na stanično disanje jer smanjuje aktivnost enzima koji su važni za opskrbu biljke glukozom. Višak kroma u biljkama može uzrokovati oksidacijski stres koji dovodi do promjene permeabilnosti membrana. Također, dolazi do promjena u sintezi biljnih pigmenata poput klorofila i antocijana te do povećane proizvodnje metabolita kao što su glutation i askorbinska kiselina. (Asati i sur.; Singh i sur., 2013.).

3.6.3. Krom u ljudskom organizmu

Uloga kroma u ljudskom organizmu nije u potpunosti razjašnjena. Neka istraživanja ukazuju da krom ima ulogu u metabolizmu masti i ugljikohidrata (Đokić i sur, 2015.). Tolerantni dnevni unos kroma iznosi 300 μg Cr/kg tjelesne težine (Austruy i sur., 2021.).

Veliki dio dnevnog unosa kroma u prehrani potječe iz žitarica, gljiva, špinata, mrkve, krumpira te morskih plodova. Osim oralnim putem, krom se u organizam može unijeti dermalno i inhalacijom. Nakon ulaska u ljudski organizam, dio kroma se izlučuje putem urina, a dio se akumulira u jetri, slezeni, bubrezima i kostima (Shekhawat i sur., 2015.).

Toksični učinak kroma vezan je za njegovo valentno stanje, odnosno Cr^{6+} smatra se opasnijim od Cr^{3+} za ljudsko zdravlje (Shekhawat i sur., 2015). Istraživanja pokazuju da je krom kancerogen te izaziva oštećenja jetre, dvanaesnika i gušterače (Web 3., 2014.).

3.7. Olovo

3.7.1. Olovo u tlu

Količina olova u tlu ovisi o podlozi iz koje se tlo razvilo, a prosječna količina varira od 2 do 100 mg Pb/kg tla (Jug, 2015.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim kada količina olova prelazi najvišu dopuštenu količinu od 50 mg Pb/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5, 100 mg Pb/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 150 mg Pb/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). Veće količine olova zabilježene su u intruzivnim stijenama koje su bogate kalijem. U alumosilikatima javlja se uz glavni element kalij. U kristalima minerala stijena često zamjenjuje kalij, stroncij, barij, kalcij i natrij. (Halamić i Miko, 2009.). Najznačajniji antropogeni izvor olova u tlu predstavlja promet (Čoga i Slunjski, 2018.).

U tlu se nalazi u obliku anorganskih oblika kao Pb^{2+} , $PbCl^+$ i $PbOH^+$, $PbCl^{3-}$ i $Pb(CO_3)_2^{2-}$ te u obliku organskih oblika kao olovo tetraetil, trietil i dietil (Kabata-Pendias i Sadurski, 2004.; Jug, 2015.). Olovo u tlu veže se na minerale gline, okside mangana, željezove i aluminijeve hidrokside te na organsku tvar tla. Pri visokim reakcijama tla dolazi do precipitacije olova u obliku karbonata, fosfata i hidroksida ili do formiranja izuzetno stabilnih organskih kompleksa (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Pristupačnost olova povećava se sa smanjenjem reakcije tla, a posebnu opasnost za biljke predstavljaju organski oblici olova, jer su mobilniji u odnosu na anorganske oblike (Kabata-Pendias i Pednias, 2001.; Jug, 2015.).

3.7.2. Olovo u biljci

Olovo nije esencijalan element za biljke. Prosječna količina olova u biljkama iznosi oko 2 mg Pb/kg suhe tvari. Iako se prirodno nalazi u biljkama, u većim koncentracijama može izazvati niz negativnih posljedica. Olovo u biljku ulazi preko korijena pasivnim putem te se većina tako apsorbiranog olova akumulira u korijenu. Pokretljivost unutar biljke mu je slaba (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Zabilježeno je da biljke olovo mogu apsorbirati i putem listova iz onečišćenog zraka. Količina olova u biljci najveća je u korijenu, zatim ga manje ima u listovima, a u vrlo malim količinama nalazi se u stabljici i sjemenu (Sharma i Shankey Dubey, 2005.).

Biljke koje rastu na tlu kontaminiranom olovom pokazuju simptome njegove toksičnosti. Olovo inhibira rast korijena i izdanka, smanjuje klijavost sjemena te uzrokuje klorozu (Asati i sur., 2016.). Reagira sa sulfhidrilnim skupinama što ometa rad enzima i uzrokuje pojavu reaktivnih oblika kisika, a kao posljedica toga dolazi do oksidacijskog stresa (Gjorgieva Ackova, 2018.). Olovo može reducirati usvajanje hraniva i njihovu translokaciju u nadzemni dio biljke putem utjecaja na permeabilnost membrane te vezanjem hraniva na transportne proteine. Negativno utječe na vodni status biljke jer smanjuje stopu transpiracije, mijenja osmotski tlak u stanicama te vodni potencijal u ksilemu. Također, olovo može zamijeniti mangan u kompleksu za nastajanje kisika te magneziji u klorofilu. Na taj način negativno utječe na fotosintezu i transport elektrona zbog čega se smanjuje produkcija kisika i sadržaj klorofila te dolazi do promjena u strukturi tilakoidnih membrana. Također, olovo inhibira enzime za sintezu klorofila i karotenoida te brojne enzime Calvinovog ciklusa koji su važni u fiksaciji ugljika (DalCorso, 2012.).

3.7.3. Olovo u ljudskom organizmu

Olovo nema fiziološku funkciju u ljudskom organizmu. Privremeni tolerantni tjedni unos olova iznosi 25 μg Pb/ kg tjelesne težine. Olovo u organizam ulazi putem kontaminirane hrane i vode, ali i udisanjem čestica tla i prašine (Web 4., 2010.). U hrani se najčešće nalazi u žitaricama i njihovim proizvodima, krumpiru te lisnatom povrću (Šarkanj i sur., 2010.).

Olovo apsorbirano iz probavnog trakta prelazi u krvnu plazmu, a zatim u tvrda i meka tkiva, gdje se tijekom vremena akumulira te može utjecati na gotovo svaki organ. Negativno djeluje na centralni živčani, imunološki i krvožilni sustav te bubrege. Olovo je posebno opasno za fetus i malu djecu, što se očituje poteškoćama u razvoju te srčanim i bubrežnim oboljenjima (Šarkanj i sur., 2010.).

3.8. Kadmij

3.8.1. Kadmij u tlu

Prosječna količina kadmija u tlu iznosi od 0,01 do 0,7 mg Cd/kg tla (Čoga i Slunjski, 2018.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina kadmija prelazi najvišu

dopuštenu količinu od 1 mg Cd/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5, 1,5 mg Cd/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 2 mg Cd/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). Tla koja su nastala na sedimentnim škriljcima i alkalnim magmatskim stijinama imaju veću koncentraciju kadmija (Lončarić, 2014). Tlo može biti kontaminirano kadmijem uslijed prirodnih pojava kao što su vulkanska erupcija, šumski požari ili trošenje matične stijene. Osim prirodnih izvora, do kontaminacije tla kadmijem dolazi uslijed brojnih ljudskih aktivnosti. Značajnu antropogenu emisiju kadmija u tlo predstavlja korištenje fosfatnih gnojiva, otpadnog mulja, izgaranje fosilnih goriva, industrija metala i cementa, komunalni i industrijski otpad te rudarstvo (Khan i sur., 2017.).

Pristupačnost kadmija u tlu ovisi o njegovoj koncentraciji, koncentraciji drugih elemenata, reakciji tla, salinitetu, redoks potencijalu te o temperaturi. Slobodni metalni ion Cd^{2+} smatra se najpristupačnijim oblikom za biljku, ali je kadmij u tom obliku izuzetno podložan kemijskim reakcijama te je u tlu najčešće prisutan vezan na organske i anorganske spojeve (Filipović, 2016.). Osim kao slobodni metalni ion, u tlu se pojavljuje u obliku kompleksnih iona kao primjerice $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^-$ ili u obliku helata (Cabata Pendias i Pendias, 2001.). Niska reakcija i povećanje stupnja zaslanjenosti tla povećava mobilnost i pristupačnost kadmija u tlu, dok dodatak organske tvari djeluje suprotno. Formiranjem Cd-Cl kompleksa, kloridi smanjuju apsorpciju kadmija na čestice tla te time povećavaju njegovu koncentraciju i mobilnost u otopini tla (Filipović, 2016.). U tlima s visokom reakcijom, uslijed kompeticije s ionima Ca^{2+} i Mg^{2+} , dolazi do ispiranja kadmija (Cabata Pendias i Pendias, 2001.).

3.8.2. Kadmij u biljci

Kadmij je element koji nema fiziološku ulogu u biljnom organizmu, već ima isključivo toksičan efekt (Filipović, 2016.). Prosječan sadržaj kadmija u biljkama iznosi od 0,2 do 0,8 mg Cd/kg suhe tvari (Gjorgieva Ackova, 2018). Kada kadmij uđe u korijen veže se s organskim kiselinama te apoplastnim i simplastnim putem dospijeva u ksilem. Pomoću ksilema premješta se u nadzemni dio biljke, ali većina kadmijevih iona ostaje u korijenu (Benavides i sur., 2015.). Prema tome, najveća koncentracija kadmija je u korijenu, zatim se smanjuje u stabljici i listovima, a najmanja je u sjemenu (Chen i sur., 2003.).

Biljke koje rastu na tlu koje ima povišene koncentracije kadmija pokazuju vidljive simptome njegovog negativnog utjecaja. Dolazi do inhibicije rasta, kloroze, truljenja korijena

te naposljetku do odumiranja biljnog tkiva. Kadmij inhibira rast korijena te pojavu bočnog korijenja. Također, ometa unos i transport kalcija, kalija, magnezija, fosfora i vode. Inhibira rad enzima koji kataliziraju redukciju nitrata i željeza što negativno utječe na sintezu proteina i fotosintezu. Kod nekih biljnih vrsta smanjuje fiksacijsku moć dušika u kvržicama, kraći su izdanci te je smanjena klijavost sjemena (Asati i sur., 2016). Povećane koncentracije kadmija mogu smanjiti aktivnost fotosintetskih enzima i uzrokovati smetnje u transportu elektrona, zbog čega se smanjuje sinteza klorofila u listu. Inhibicijom sinteze klorofila, smanjuje se intezitet fotosinteze, a posljedica toga je redukcija biomase. Također, kadmij može zamijeniti Ca^{2+} i Mn^{2+} u reakcijskom centru fotosustava II, čime onemogućava njegovo funkcioniranje (Filipović, 2016.). Kadmij ometa mitozu stanica te uzrokuje kromosomske aberacije. Također, inducira mutacije što uzrokuje cvjetne anomalije, embrionalnu malformaciju i nisku produkciju sjemena. Kadmijevi ioni mogu dovesti do neravnoteže u aktivnosti antioksidacijski enzima što uzrokuje oksidacijska oštećenja poput modifikacije proteina, peroksidacije lipida, narušavanja stanične homeostaze i ometanja funkcije membrane (DalCorso, 2012.).

3.8.3. Kadmij u ljudskom organizmu

Kadmij dospijeva u ljudski organizam konzumiranjem kontaminirane hrane, pušenjem duhana i inhaliranjem kadmijevih spojeva (Drčić, 2014.), a tolerantni dnevni unos kadmija iznosi 0,36 μg Cd/kg tjelesne težine (Leconte i sur., 2021.). Većina kadmija unese se konzumiranjem životinjskih iznutrica, školjkaša i riže. Manja količina kadmija unese se konzumiranjem kupusa, zelene salate i špinata, dok ga se najmanje unese konzumacijom graha, graška i kukuruza (Drčić, 2014.).

U ljudskom organizmu ponaša se kao cink pa mu je omogućen prolaz kroz crijeva. Veže se na krvne stanice te se premješta i akumulira u unutarnjim organima, posebice u jetri i bubrezima. U početnoj fazi kadmija najviše ima u jetri, a kasnije se premješta u bubrege što može dovesti do njihovog otkazivanja. Također, može izazvati bolesti kostiju i zglobova jer uzrokuje nedostatak kalcija (Drčić, 2014.). Budući da kadmij ometa replikaciju DNA, može izazvati rak pluća, bubrega, prostate i dojke. Negativno utječe i na ovulaciju te proizvodnju spermija (Rafati Rahimzadeh i sur., 2017.).

3.9. Arsen

3.9.1. Arsen u tlu

Prosječni sadržaj arsena u tlu iznosi oko 5 mg As/kg tla (Yang i sur., 2007.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina arsena prelazi najvišu dopuštenu količinu od 15 mg As/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla manjoj od 5,25 mg As/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 30 mg As/kg zrakosuhog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). U stijenama je vezan uz sulfide i željezove silikate. Pojavljuje u brojnim mineralima, od kojih je najčešći arsenopirit (Kabata Pendias i Pendias, 2001.). Osim geogenog podrijetla, arsen u tlo dopijeva najčešće kao posljedica rudarenja, metaloprerađivačke industrije te od upotrebe pesticida (Yang i sur., 2007.).

U tlu je prisutan u organskom i anorganskom obliku, a najčešće je zastupljen kao arsenat (AsO_4^{3-}) s oksidacijskim stupnjem 5^+ te kao arsenit (AsO_3^{3-}) s oksidacijskim stupnjem 3^+ (DalCorso, 2012.). Arsen je relativno mobilan u tlu, a na njegovu pristupačnost najviše utječe reakcija tla, redoks potencijal te sadržaj organske tvari. Tla koja su bogata humusom imaju značajno nižu koncentraciju arsena u odnosu na slabo humusna tla. Arsen je pristupačan pri niskim reakcijama tla i niskom redoks potencijalu (Čoga i Slunjski, 2018.). Pri visokim reakcijama tla arsen je čvrsto vezan na organsku tvar tla, minerale gline te okside željeza i aluminijske (Kabata Pendias i Pendias, 2001.).

3.9.2. Arsen u biljkama

Arsen nije esencijalni element u ishrani bilja. Prosječna količina arsena u biljkama iznosi oko 1,5 mg As/kg suhe tvari. Biljke arsen najčešće usvajaju u obliku iona kao As^{3+} i As^{5+} . Smatra se da u biljku ulazi aktivnim putem, odnosno pomoću transportnih proteina. Velika količina usvojenog arsena ostaje u vakuolama korijenovih stanica, a mali dio se premješta u nadzemni dio biljke (Abbas i sur., 2018.).

Biljke koje rastu na tlu kontaminiranom arsenom pokazuju simptome njegove toksičnosti. Dolazi do inhibicije rasta korijena i izdanka, smanjenja prinosa i broja listova, javlja se kloroza i opadanje listova. Posebnu opasnost za biljku predstavlja As^{5+} jer njegova redukcija do As^{3+} je popraćena stvaranjem ROS-a. Pojava reaktivnih metabolita kisika uzrokuje oštećenje DNA, lipida, ugljikohidrata i proteina. Arsen utječe na otvaranje i

zatvaranje puči što se negativno odražava na transpiraciju. Arsen inhibira sintezu ATP-a jer utječe na aktivnost enzima potrebnih za sintezu ATP-a, te u molekuli ATP-a zamjenjuje fosfat. Također, inhibira proces fotosinteze jer oštećuje membranu kloroplasta, smanjuje koncentraciju klorofila te smanjuje fiksaciju ugljika (Abbas i sur., 2018.; Cabata Pendias i Pendias, 2001.). Arsen zbog inhibiranja rasta korijena i promjene permeabilnosti membrane sprječava unos vode i hraniva, što dovodi do deficita vode i hraniva u biljkama (DalCorso, 2012.).

3.9.3. Arsen u ljudskom organizmu

Uloga arsena u organizmu još uvijek nije razjašnjena. Neka istraživanja ukazuju da bi arsen mogao imati ulogu u liječenju nekih vrsta karcinoma i leukemije. Međutim, utvrđeno je da pri određenim koncentracijama djeluje toksično na organizam, a posebnu opasnost za ljudsko zdravlje predstavljaju anorganske oblike arsena (Sedak i sur., 2018.).

U organizam se najčešće unosi konzumiranjem riže, mekinja, ribe i plodova mora. Privremeni dopušteni tjedni unos anorganskog arsena iznosi 15 µg As/kg tjelesne težine. Kod akutnog otrovanja anorganskim arsenom dolazi do gastrointestinalnih i kardiovaskularnih poremećaja te do zatajenja jetre i bubrega. Kronična izloženost arsenu djeluje negativno na gotovo sve sustave u organizmu. Dolazi do ciroze jetre, pojave dijabetesa, oštećenja perifernih živaca, nekroze tkiva bubrega te do pojave karcinoma (Sedak i sur., 2018.; Šarkanj i sur., 2010.)).

3.10. Živa

3.10.1. Živa u tlu

Prosječna količina žive u tlu varira od 0,08 do 0,4 mg Hg/kg tla (Issaro i sur., 2009.). Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim ukoliko količina žive prelazi najvišu dopuštenu količinu od 0,5 mg Hg/kg zrakovitog tla pri reakciji tla manjoj od 5, 1 mg Hg/kg zrakovitog tla pri reakciji tla u rasponu od 5 do 6 te 1,5 mg Hg/kg zrakovitog tla pri reakciji tla većoj od 6 (NN 71/2019). Živa se rijetko javlja kao sastojak Zemljine kore, stoga su antropogene aktivnosti glavni izvori žive u tlu (Issaro i sur., 2009.). Živa u tlu najčešće potječe od izgaranja

u industriji i cestovnog prometa, a manje količine unose se gnojidbom fosfatima i uporabom pesticida (Čoga i Slunjski, 2018.).

U tlu se javlja u obliku nekoliko minerala od kojih je najčešći HgS (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Živa u obliku Hg^{2+} smatra se izuzetno pristupačnom za biljke, međutim koncentracija slobodnih iona žive u otopini tla vrlo je mala (DalCorso, 2012.). Živa u tlu se veže u netopive oblike koji su slabo mobilni i pristupačni za biljku (Schuster, 1991.). Veže se na organsku tvar tla, čestice gline, okside željeza i mangana te se taloži u obliku sulfata (Čoga i Slunjski, 2018.). Na pristupačnost i mobilnost u tlu utječe njezina koncentracija, oblik u kojem se javlja, reakcija tla te koncentracija drugih iona. Topivi oblici žive su $HgCl_2$, $Hg(OH)Cl$, i $Hg(OH)_2$. Pod utjecajem mikroorganizama nastaje metilživa koja predstavlja posebnu opasnost zato što je vrlo mobilna te je pristupačna biljkama (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.).

3.10.2. Živa u biljci

Živa nije esencijalni element u ishrani bilja te u biljnom organizmu izaziva isključivo negativne posljedice. Prosječna količina žive u biljkama iznosi oko 0,2 mg Hg/kg suhe tvari (Jug, 2015.). Nakon što biljka apsorbira živu iz tla ona se akumulira u korijenu, a samo se mali dio translocira u nadzemni dio biljke. Mehanizam kojim biljka apsorbira živu još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Pretpostavlja se da živa ulazi u korijen putem ionskih kanala vezana za sumporne i dušikove ligande. Za apsorpciju od strane biljke živa je u kompeticiji s nekim esencijalnim elementima, odnosno cinkom, bakrom i željezom. Također, živa u Hg^0 obliku može ući u biljku iz zraka putem puči, nakon čega u mezofilnim stanicama oksidira u Hg^{2+} (DalCorso, 2012.).

Biljke koje rastu na tlu kontaminiranom živom imaju smanjeni rast korijena i nadzemnog dijela biljke te manji broj i veličinu listova. Živa inhibira proces fotosinteze jer zamjenjuje mangan u kompleksu za razvoj kisika. Također, ometa rad oksidoreduktaza koje su odgovorne za sintezu klorofila te ulazi u molekulu klorofila i zauzima mjesto magnezijevog iona. Osim fotosinteze, živa ometa proces transpiracije te usvajanje i transport vode u biljci (Azevedo i Rodriguez, 2011). Također, uzrokuje promjenu oblika stanice i dovodi do smanjenja međustaničnog prostora u tkivima (Chen i Yang, 2012.). Visoke koncentracije žive su genotoksične za biljku, uzrokuju kromosomske aberacije, ometaju mitozu i mejozu te

uzrokuju poliploidiju. Kod viška žive u biljci dolazi do produkcije ROS-a, koji oštećuju nukleinske kiseline i proteine, uzrokuju lipidnu peroksidaciju te utječu na permeabilnost membrane (DalCorso, 2012.).

3.10.3. Živa u ljudskom organizmu

U ljudskom organizmu živa nema pozitivnu biološku ulogu, već djeluje izuzetno toksično na ljudsko zdravlje. Glavni izvori žive u prehrani su ribe i školjkaši, a manji dio unese se putem žitarica, voća i povrća. Tolerantni dnevni unos žive iznosi 1,6 µg Hg/kg tjelesne težine. Anorganska živa se slabo apsorbira kroz probavni sustav čovjeka, dok se metilživa gotovo u potpunosti apsorbira nakon unosa u probavni trakt (Šarkanj i sur., 2010.).

Živa u organizmu može izazvati kronične neurodegenerativne bolesti, kao što su Parkinsonova i Alzheimerova bolest, poremećaje imunološkoga sustava i rada bubrega, čir na želucu i alergije. Također, stalna izloženost utjecaju živinih para može izazvati različite poremećaje centralnoga živčanoga sustava (Šarkanj i sur., 2010.; Vukadinović i Vukadinović, 2011.).

4. Materijali i metode

4.1. Uzorkovanje plodova graha mahunara

Uzorkovanje plodova graha mahunara (mahune) provedeno je u svrhu utvrđivanja količine teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata. Uzorkovanje je provedeno 17. listopada 2022. godine u gradu Zagrebu. Mahune su uzorkovane na tri tržnice (Dolac, Kvatrić i Voćarna Agrovir), u tri trgovačka lanca (Eurospin, Kaufland i Spar) i u tri trgovine ekološkim proizvodima (Garden, bio&bio i Mrkvica). Uzorci su uzimani u triplikatu.

Uvidom u deklaraciju ili usmenom komunikacijom s trgovcima dobivene su dodatne informacije o načinu uzgoja graha mahunara. U razgovoru s trgovcima rečeno je da je grah mahunar s tržnice Dolac (TRŽ 1) uzgojen na konvencionalan način uz upotrebu NPK gnojiva. Grah mahunar s tržnice Kvatrić (TRŽ 2) uzgojen je na ekološki način uz upotrebu kokošjeg gnojiva, a grah mahunar iz Voćarne Agrovir uzgojen je na konvencionalan način te se pretpostavlja da su u uzgoju korištena mineralna gnojiva. Uzorci graha mahunara iz trgovačkih lanaca Eurospin (TL 1), Kaufland (TL 2) i Spar (TL 3) nisu imali oznaku da su ekološki proizvodi stoga se pretpostavlja da su uzgojeni na konvencionalan način uz upotrebu mineralnih gnojiva. Uzorci graha mahunara prikupljeni u trgovinama ekološkim proizvodima Garden (TEP 1), bio&bio (TEP 2) i Mrkvica (TEP 3) uzgojeni su na ekološki način jer se u tim trgovinama prodaju isključivo proizvodi iz ekološkog uzgoja s odgovarajućom oznakom.

4.2. Kemijska analiza

Kemijska analiza prosječnih uzoraka provedena je u Analitičkom laboratoriju Zavoda za ishranu bilja Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Plodovi graha mahunara nasjeckani su (Slika 2.) te su osušeni su na 105 °C, nakon čega su usitnjeni i homogenizirani. Nakon digestije s koncentriranom HNO₃ i HClO₄ u mikrovalnoj peći Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo, As i Co određeni su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AOAC, 2015).



Slika 2. Nasjeckani plodovi graha mahunara

Izvor: Weitzer, 2022.

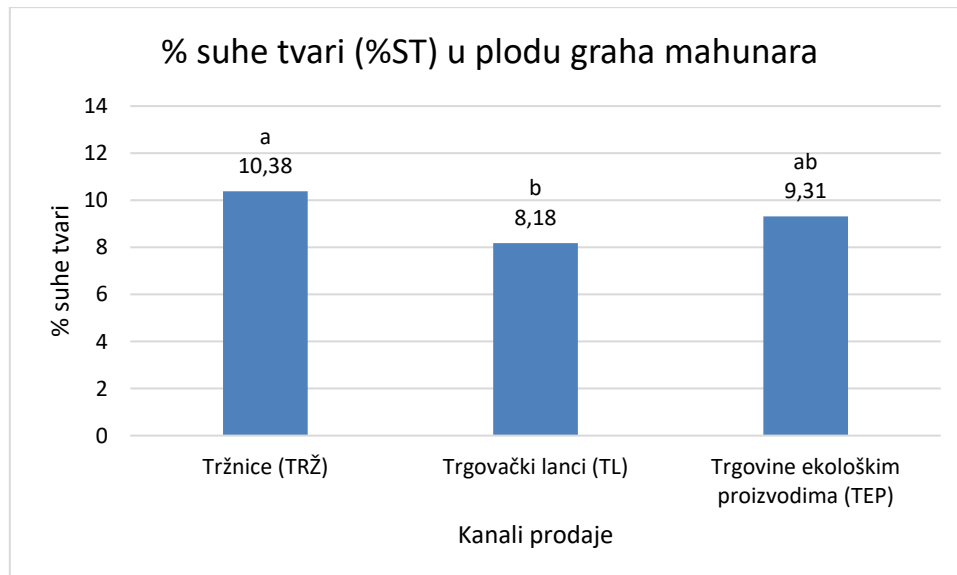
4.3. Obrada podataka

Statističku obradu podataka pratio je model analize varijance (ANOVA) pomoću programa SAS. Korišten je program SAS System for Win. ver. 9.1 (SAS Institute Inc.), a za testiranje rezultata korišten je Tukeyev test signifikantnih pragova (SAS, 2002 – 2003).

5. Rezultati i rasprava

5.1. Suha tvar

Suhu tvar biljaka čine makronutrijenti, odnosno ugljikohidrati, proteini i lipidi te mikronutrijenti kao što su mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, enzimi, pigmenti, tvari arome te ostale tvari u tragovima (Web 5, 2012.). Graf 1. prikazuje prosječnu vrijednost suhe tvari u analiziranim uzorcima ploda graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna vrijednost suhe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 8,18 do 10,38 % ST. Najveći udio suhe tvari utvrđen je u prosječnom uzorku tržnica (10,38 %) te je ta vrijednost statistički značajno veća u odnosu na vrijednost udjela prosječnog uzorka trgovačkih lanaca (8,18%). Prema Asamoah (2015.) suha tvar ploda graha mahunara iznosi 8,37%, Ige (2012.) navodi da suha tvar ploda graha mahunara uzgojenog na konvencionalan način iznosi 9,84%, a suha tvar ploda graha mahunara uzgojenog na ekološki način 10,1%. Utvrđene vrijednosti u skladu su sa literaturnim podacima.

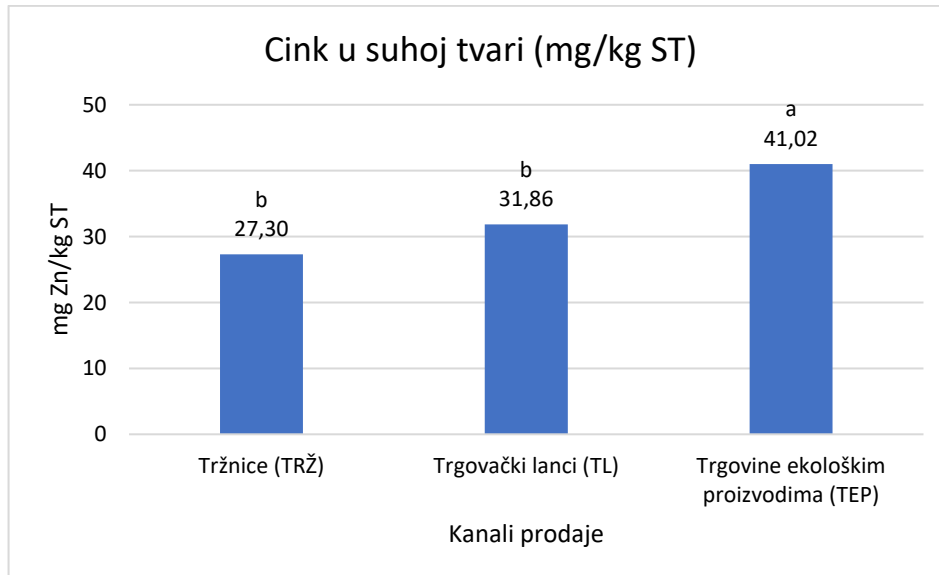


Graf 1. Količina suhe tvari u plodu graha mahunara (%ST)
Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$.
Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

5.2. Teški metali i potencijalno onečišćujući elementi u suhoj i svježoj tvari ploda graha mahunara

5.2.1. Cink

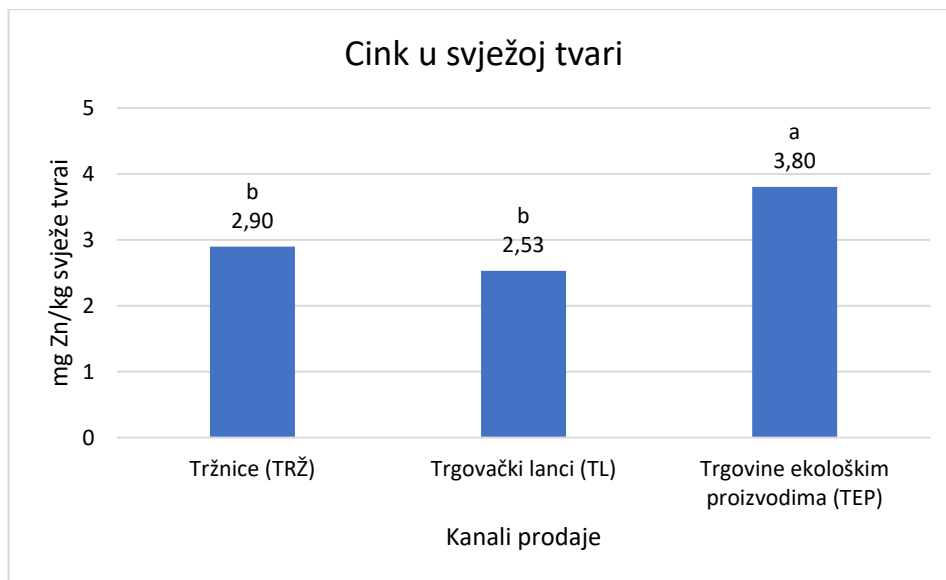
Grah mahunar se smatra odličnim izvorom cinka u ljudskoj prehrani. Cink utječe na metabolizam brojnih tvari te je njegova fiziološka uloga izuzetno opsežna i značajna. Nakon željeza, najzastupljeniji je teški metal u živim organizmima. Količina od 200 do 500 mg Zn/kg ST lišća izaziva toksičan efekt kod biljnih organizama (Vukadinović i Vukadinović 2011.; Bautista-Diaz i sur., 2021.). Graf 2. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije cinka na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna količina cinka na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 27,30 do 41,02 mg Zn/kg ST. Najveća količina cinka u suhoj tvari utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (41,02 mg Zn/kg ST), koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka tržnica (27,30 mg Zn/kg ST) i trgovačkih lanaca (31,86 mg Zn/kg ST).



Graf 2. Količina cinka u suhoj tvari (mg Zn/kg ST) ploda graha mahunara
Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$.
Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Graf 3. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije cinka na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna količina cinka na bazi svježe tvari utvrđena je u rasponu od 2,53 do 3,80 mg Zn/kg svježe tvari. Najveća količina cinka

utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (3,80 mg Zn/kg svježe tvari), koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka tržnica (2,90 mg Zn/kg svježe tvari) i trgovačkih lanaca (2,53 mg Zn/kg svježe tvari).

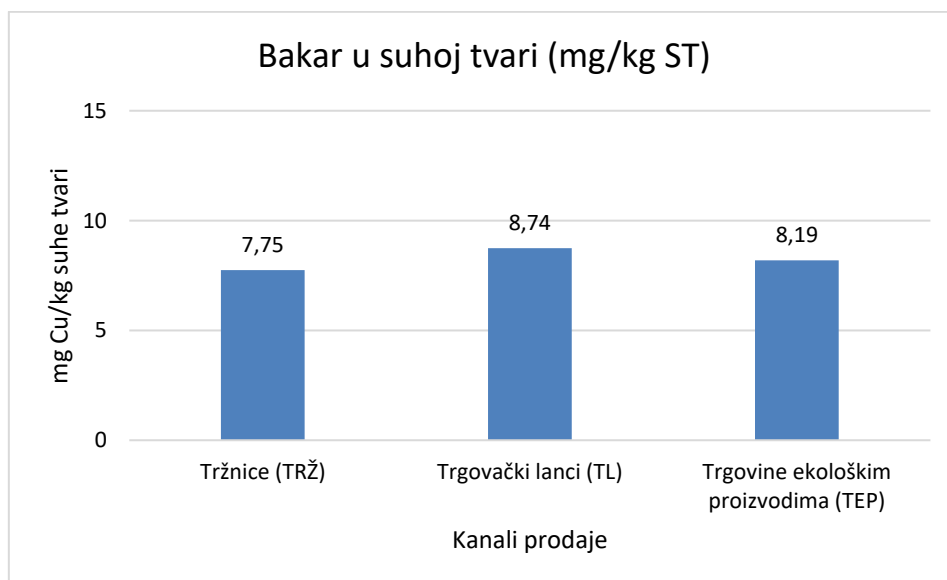


Graf 3. Količina cinka u svježoj tvari (mg Zn/ kg svježe tvari) ploda graha mahunara
Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$.
Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prema različitim autorima količina cinka u plodu graha mahunara iznosi 25,9 mg Zn/kg ST (Abu-Elela i sur., 2021.), 28,5 mg Zn/kg ST (Przygocka-Cyna i Grzebisz, 2018.), 42,9 mg Zn/kg ST (Santos i sur., 2008.), 3,31 mg Zn/kg svježe tvari te 4,75 mg Zn/kg svježe tvari (Shaheen i sur., 2016.). Utvrđeni podaci u skladu su s literaturnim podacima. Do visokih koncentracija cinka u tlu dolazi nizom ljudskih aktivnosti. Primjena gnojiva povećava koncentraciju cinka u tlu, naročito primjena superfosfata koji sadrži veće količine cinka. Kako bi se smanjila količina unosa cinka u tlo, superfosfat može se zamijeniti monoamonijevim i diamonijevim fosfatom. Osim gnojiva, do povećanja cinka u tlu može doći primjenom ostalih sredstava koja se koriste u poljoprivredi, posebice primjenom fungicida. Primjena otpadnih muljeva i voda može povećati koncentracije cinka u tlu, međutim koncentracija cinka u vodi i mulju može varirati ovisno o porijeklu vode koja se pročišćava te ovisno o postrojenju za pročišćavanje (Alloway, 2008.). Brojna istraživanja pokazala su da je razlika u količini cinka u povrću uzgojenom na ekološki i konvencionalan način zanemariva (Regmi i sur., 2010.).

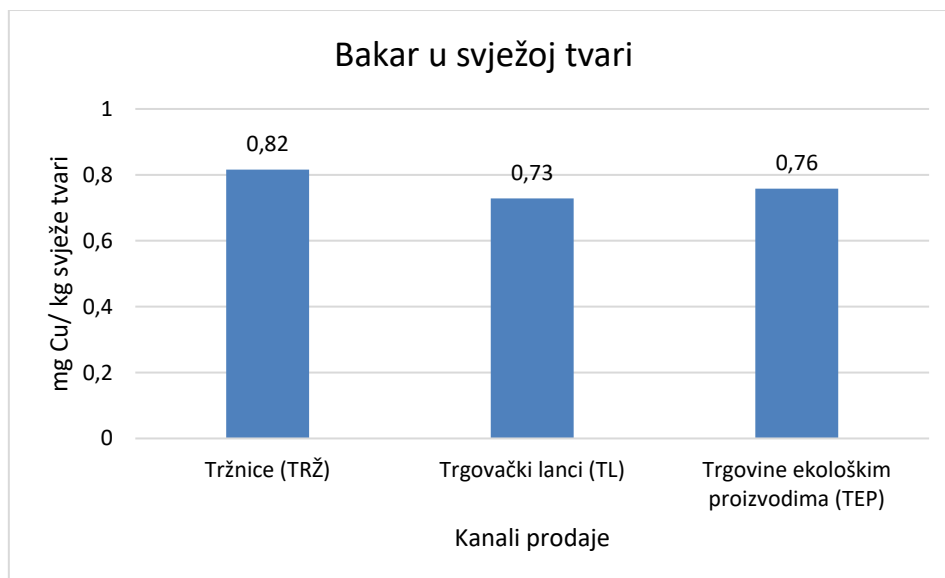
5.2.2. Bakar

Bakar je element neophodan u metabolizmu ugljikohidrata i dušika te kod njegovog nedostatka dolazi do zaostajanja biljka u razvoju (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Količina od 20 do 30 mg Cu/kg ST izaziva toksičan efekt kod biljaka (Ducic i Polle, 2005.) Graf 4. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije bakra na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna količina bakra na bazi suhe tvari utvrđena je u rasponu od 7,75 do 8,74 mg Cu/kg ST. Najveća količina bakra na bazi suhe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (8,74 mg Cu/kg ST), zatim je manja količina bakra utvrđena u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (8,19 mg Cu/kg ST), a najmanja je količina utvrđena u prosječnom uzorku tržnica (7,75 mg CU/kg ST).



Graf 4. Količina bakra u suhoj tvari (mg Cu/kg ST) ploda graha mahunara
Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$.
Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Graf 5. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije bakra na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna količina bakra na bazi svježe tvari utvrđena je u rasponu od 0,73 do 0,82 mg Cu/kg svježe tvari. Najveća količina bakra na bazi svježe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (0,82 mg Cu/kg svježe tvari), zatim je manja količina bakra utvrđena u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,76 mg Cu/kg svježe tvari), a najmanja količina bakra je utvrđena u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,73 mg Cu/kg svježe tvari).



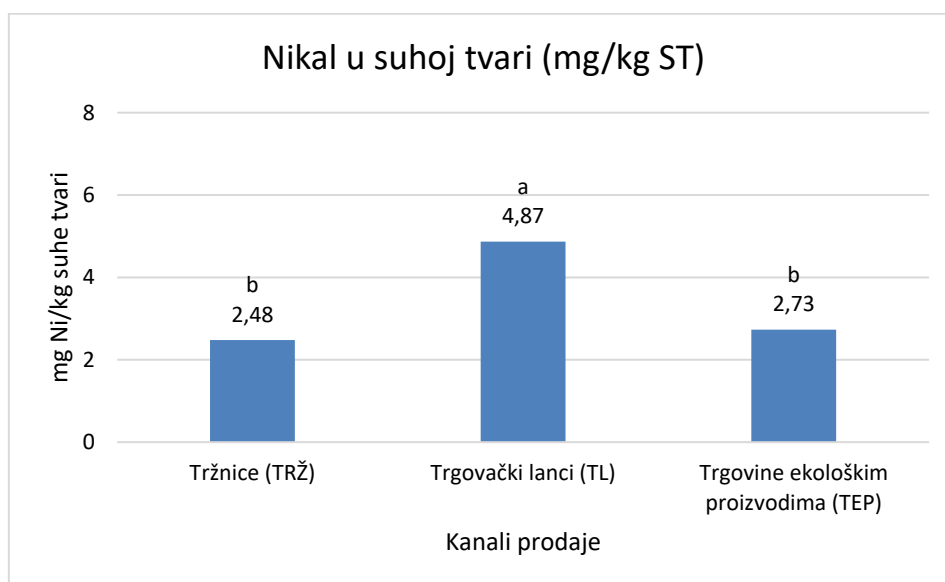
Graf 5. Količina bakra na bazi svježe tvari (mg Cu/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prema različitim autorima količina bakra u plodu graha mahunara iznosi 5,34 mg Cu/kg ST (Santos i sur., 2008.), 6,04 mg Cu/kg ST (Shaheen i sur., 2016.), 7,68 mg Cu/kg ST (Przygocka-Cyna i Grzebis, 2018.), 0,86 mg/kg svježe tvari (Przygocka-Cyna i Grzebis, 2018.) te 2,1 mg/kg svježe tvari (Islam i sur., 2015.). Utvrđene vrijednosti bakra u suhoj tvari nešto su veće od literaturnih podataka dok su utvrđene vrijednosti bakra u svježoj tvari nešto niže ili u skladu sa navedenim literaturnim podacima. Višak bakra može se javiti na kiselim tlima jer njegovo usvajanje raste sa opadanjem pH vrijednosti tla (Gluhić, 2016). Povećane koncentracije bakra u tlu javljaju se zbog korištenja pesticida na bazi bakra, industrijskih i rudarskih aktivnosti, atmosferske depozicije, primjene tekućeg gnoja, otpadnih voda i mulja u poljoprivredi (Adrees i sur., 2015.). Određena istraživanja dokazala su da zbog primjene stajskog gnoja i gnoja peradi u ekološkoj poljoprivredi, povrće uzgojeno na ekološki način može sadržavati zanemarivo veće količine bakra u odnosu na povrće uzgojeno na konvencionalan način (Wang i sur., 2012.).

5.2.3. Nikal

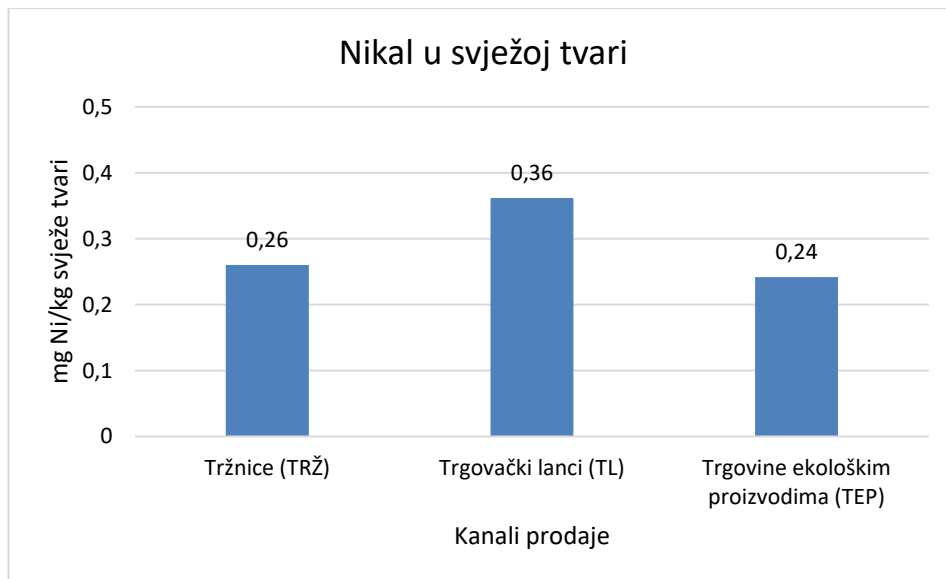
Nikal je esencijalni element čija je koncentracija u biljkama niska, ali vrlo lako može dosegnuti toksične granice od 10 do 50 mg Ni/kg ST. Prosječna vrijednost koncentracije nikla na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje prikazana je u

grafu 6.. Prosječna količina nikla na bazi suhe tvari utvrđena je u rasponu od 2,48 do 4,87 mg Ni/kg ST. Najveća količina nikla na bazi suhe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (4,87 mg Ni/kg ST), koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka tržnica (2,48 mg Ni/kg ST) i trgovina ekološkim proizvodima (2,73 mg Ni/kg ST).



Graf 6. Količina nikla na bazi suhe tvari (mg Ni/kg ST) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prosječna vrijednost koncentracije nikla na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje prikazana je u grafu 7. Prosječna vrijednost nikla na bazi svježe tvari utvrđena je u rasponu od 0,24 do 0,36 mg Ni/kg svježe tvari. Najveća količina nikla utvrđena je u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (0,36 mg Ni/kg svježe tvari), zatim je manja količina nikla utvrđena u prosječnom uzorku tržnica (0,26 mg Ni/kg svježe tvari), a najmanja količina nikla utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,24 mg Ni/kg svježe tvari).



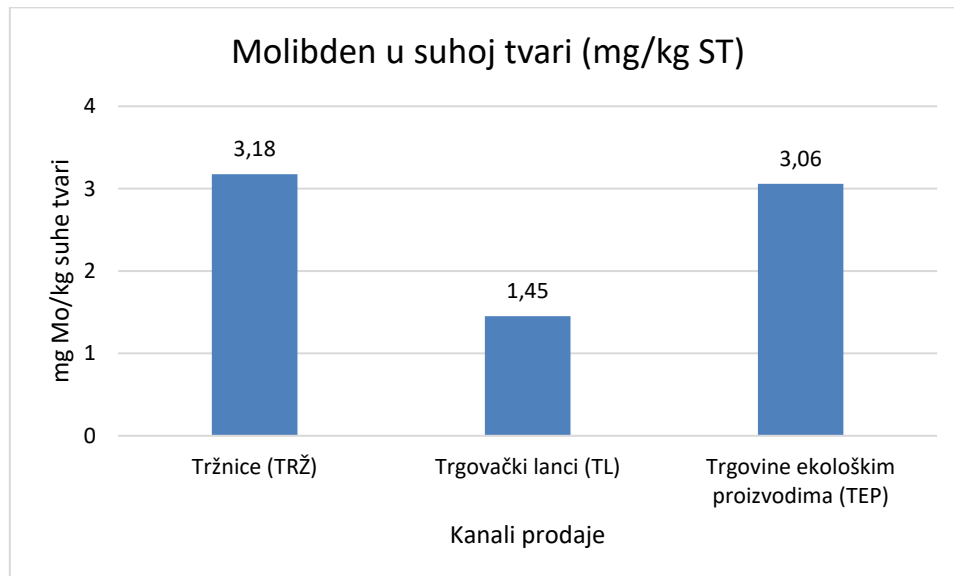
Graf 7. Količina nikla na bazi svježe tvari (mg Ni/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Shaheen i sur. (2016.) navode da količina nikla u plodu graha mahunara iznosi 2,04 mg Ni/kg ST, dok Santos i sur. (2008.) navode da količina nikla u plodu graha mahunara iznosi 2,57 mg Ni/kg ST. Alegria i sur. (1991.) navode da količina nikla u plodu graha mahunara iznosi 0,61 mg Ni/kg svježe tvari. Utvrđene vrijednosti nikla na bazi suhe tvari u prosječnim uzorcima tržnica i trgovina ekološkim proizvodima u skladu su sa literaturnim podacima, dok je količina nikla na bazi suhe tvari u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca nešto veća. Utvrđene vrijednosti nikla u svježoj tvari niže su od navedenog literaturnog podatka. Nikal je u poljoprivrednim tlima dostupan u niskim koncentracijama, a do povećanja njegove koncentracije može doći uslijed korištenja fosfatnih gnojiva i pesticida (Abeywickrama i Wansapala, 2019.). Budući da se u konvencionalnoj poljoprivredi koriste i fosfatna gnojiva i pesticidi, njihova primjena može biti uzrok veće koncentracije nikla u plodu graha mahunara iz trgovačkih lanaca.

5.2.4. Molibden

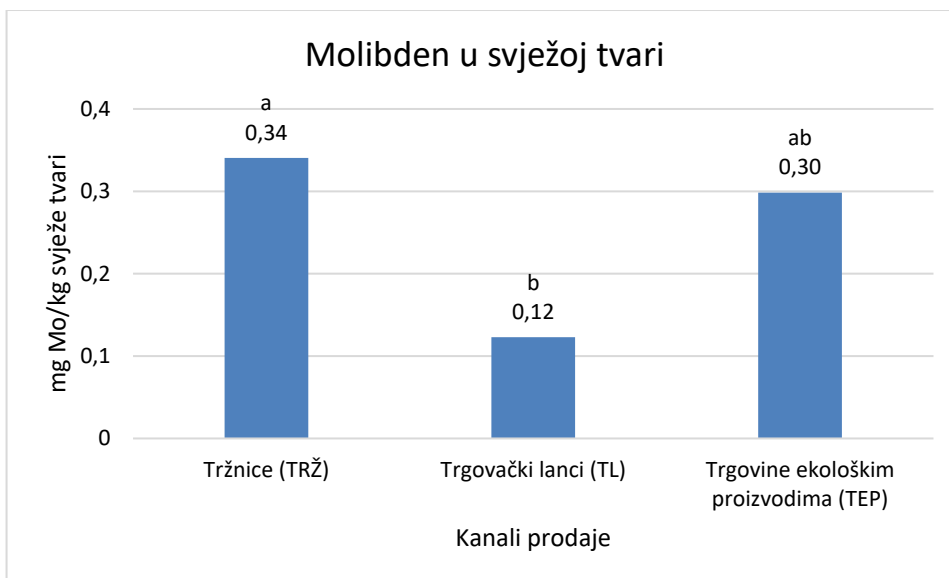
Molibden je teški metal koji spada u skupinu esencijalnih mikroelemenata (Čoga i Slunjski, 2018.). Toksične koncentracije molibdena izuzetno variraju ovisno o biljnoj vrsti, a zabilježeno je da je za biljke općenito toksična granica < 200 mg Mo/kg ST (Sims, 1981.). Prosječna vrijednost koncentracije molibdena na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara

prema različitim kanalima prodaje prikazana je u grafu 16. Prosječna vrijednost molibdena na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 1,45 do 3,18 mg Mo/kg ST. Najveća količina molibdena na bazi suhe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (3,18 mg Mo/kg ST), zatim je manja količina molibdena utvrđena u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (3,06 mg Mo/kg ST), a najmanja količina molibdena utvrđena je u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (1,45 mg Mo/kg ST).



Graf 16. Količina molibdena na bazi suhe tvari (mg Mo/kg ST) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prosječna vrijednost koncentracije molibdena na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje prikazana je u grafu 17.. Prosječna vrijednost molibdena na bazi svježe tvari u ploda graha mahunara utvrđena je u rasponu od 0,12 do 0,34 mg Mo/kg svježe tvari. Najveća količina molibdena utvrđena je u prosječnim uzorcima tržnica (0,34 mg Mo/kg svježe tvari) i trgovina ekološkim proizvodima (0,30 mg Mo/kg svježe tvari). Najmanja količina molibdena utvrđena u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (0,12 mg Mo/kg svježe tvari), koja se statistički značajno razlikuje od prosječnog uzorka tržnica.



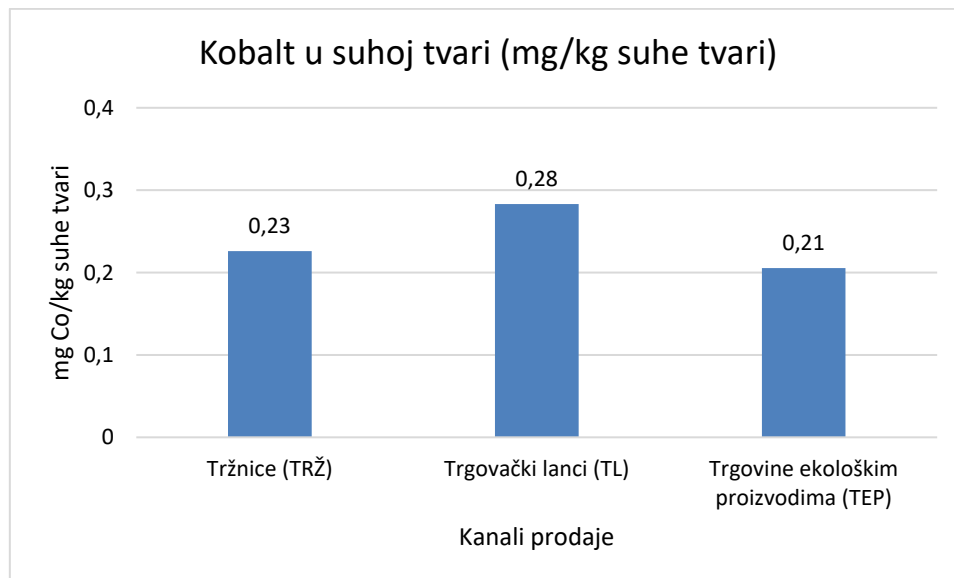
Graf 17. Količina molibdena na bazi svježe tvari (mg Mo/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Muñoz-Márquez i sur. (2022.) navode da količina molibdena u plodu graha mahunara iznosi 1,69 mg Mo/kg ST, dok Widdowson (1966.) navodi da količina molibdena u plodu graha mahunara iznosi 3,2 mg Mo/kg ST te 0,22 mg Mo/kg ST. Wang i sur. (1996.) navode da količina molibdena u plodu graha mahunara iznosi 5,30 mg Mo/kg ST. Utvrđeni podaci za svježu tvar u skladu su s literaturom, dok su utvrđeni podaci o količini molibdena u suhoj tvari niži od literaturnih podataka. Mogući razlog različitih utvrđenih vrijednosti može biti zbog razlike u pH vrijednosti tla na kojima su biljke uzgajane. Pristupačnost molibdena povećava se kako raste pH tla, a najčešći uzrok povećane koncentracije molibdena u poljoprivrednim tlima je atmosferska depozicija te primjena gnojiva (Li i sur., 2022.).

5.2.5. Kobalt

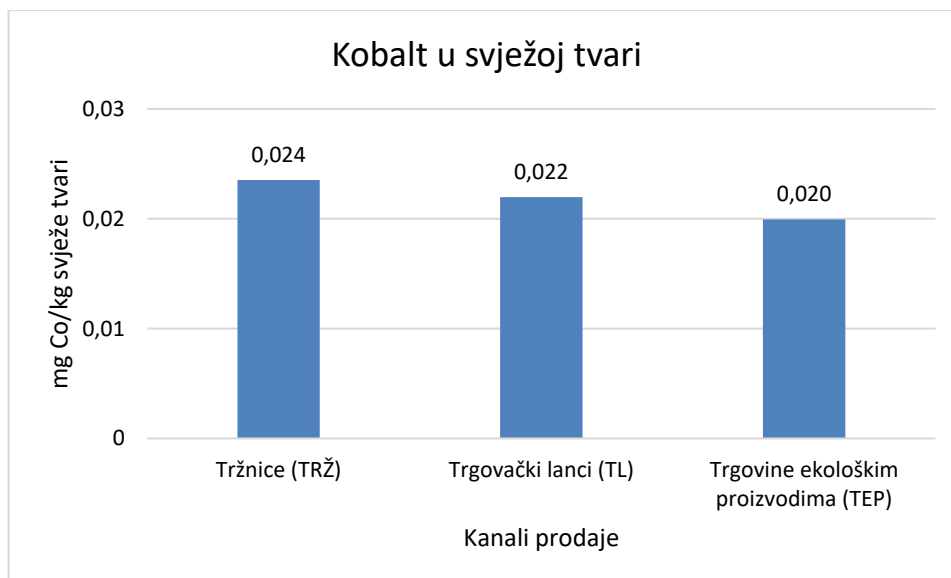
Kobalt je teški metal koji spada u korisne elemente u ishrani bilja. Koncentracije kobalta koje izazivaju toksičan efekt kod biljaka iznose od 30 do 40 mg Co/kg ST (Kabata-Pendias i Pendias, 2001.). Graf 14. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije kobalta na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna vrijednost kobalta na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 0,21 do 0,28 mg Co/kg ST. Najveća količina kobalta utvrđena je u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (0,28 mg Co/kg ST), zatim je manja količina kobalta utvrđena u prosječnom uzorku

tržnica (0,23 mg Co/kg ST), a najmanja količina kobalta utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,21 mg Co/kg ST).



Graf 14. Količina kobalta na bazi suhe tvari (mg Co/kg ST) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Graf 15. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije kobalta na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna vrijednost kobalta na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 0,020 do 0,024 mg Co/kg svježe tvari. Najveća količina kobalta na bazi svježe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (0,024 mg Co/kg svježe tvari), zatim je manja količina kobalta utvrđena u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (0,022 mg Co/kg svježe tvari), a najmanja količina kobalta utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,020 mg Co/kg svježe tvari).



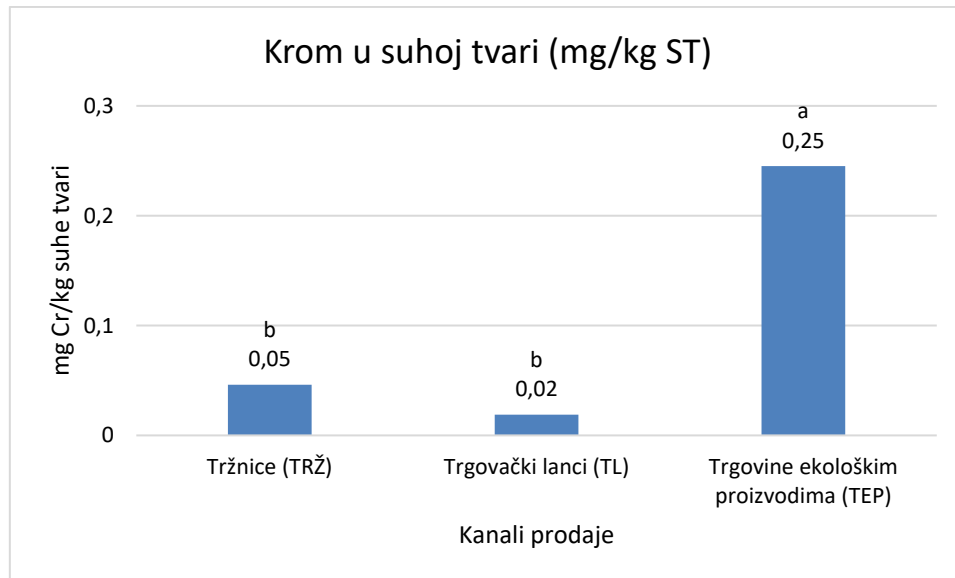
Graf 15. Količina kobalta na bazi svježe tvari (mg Co/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prema različitim autorima količina kobalta u plodu graha mahunara iznosi 0,50 mg Co/kg ST (Mihali i sur., 2012.), 0,60 mg Co/kg ST (Kaur i sur., 2016.) te 0,029 mg Co/kg svježe tvari (Altunay i sur., 2020.). Utvrđeni podaci za količina kobalta u suhoj tvari u plodu graha mahunara niži su u svim kanalima prodaje u odnosu na literaturne podatke dok je količinu kobalta u svježoj tvari u skladu su sa navedenim literaturnim podatkom. Kobalt je izuzetno važan za leguminoze jer ima ulogu u fiksaciji atmosferskog N_2 (Vukadinović i Vukadinović, 2011.), međutim iznad određenih granica ima toksičan efekt na biljke. Povećane koncentracije kobalta u tlu mogu biti rezultat poljoprivrednih aktivnosti kao što je primjena mineralnih gnojiva, pesticida, otpadnog mulja i voda, stajskog gnoja i komposta (Paputri i sur., 2021.).

5.2.6. Krom

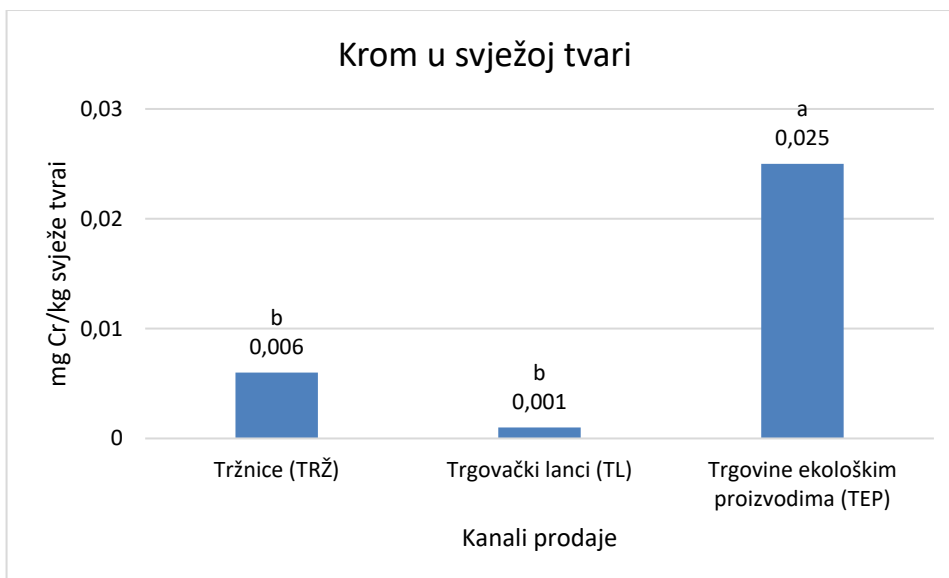
Krom je teški metal koji pripada grupi toksičnih elemenata u ishrani bilja. (Čoga i Slunjski, 2018.). Toksična koncentracija kroma u biljkama varira od <1 mg Cr/kg ST do 10 mg Cr/kg (Sharma i sur., 2005.). Graf 8. predstavlja prosječnu vrijednost koncentracije kroma na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna vrijednost kroma na bazi suhe tvari utvrđena je u rasponu od 0,02 do 0,25 mg Cr/kg ST. Najveća količina kroma na bazi suhe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina

ekološkim proizvodima (0,25 mg Cr/kg ST), koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka tržnica (0,05 mg Cr/kg ST) i trgovačkih lanaca (0,02 mg Cr/kg ST).



Graf 8. Količina kroma na bazi suhe tvari (mg Cr/kg ST) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Graf 9. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije kroma na bazi svježe tvari (u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje). Prosječna vrijednost kroma na bazi svježe tvari utvrđena je u rasponu od 0,001 do 0,025 mg Cr/kg svježe tvari. Najveća količina kroma na bazi svježe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,025 mg Cr/kg svježe tvari, koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka tržnica (0,006 mg Cr/kg svježe tvari) i trgovačkih lanaca (0,001 mg Cr/kg svježe tvari).



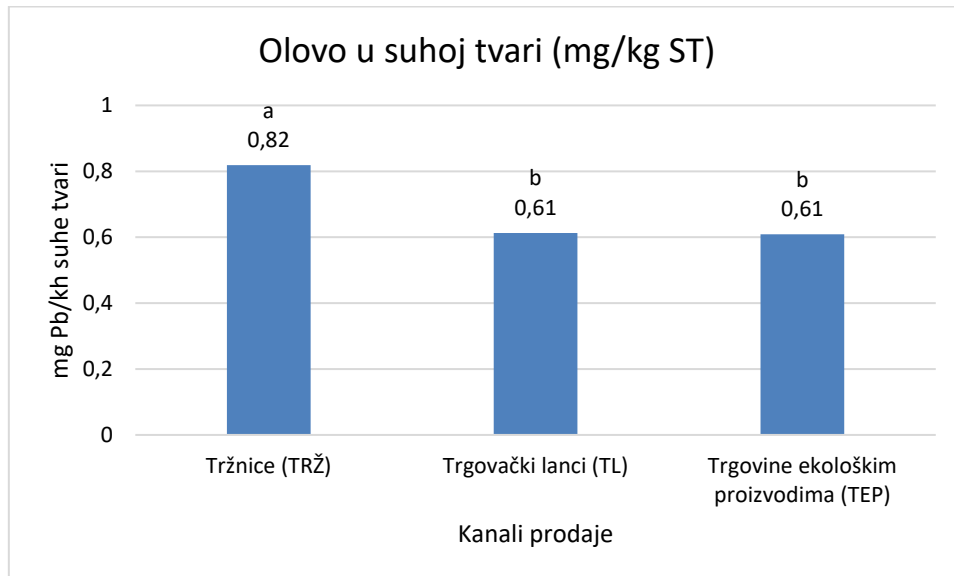
Graf 9. Količina kroma na bazi svježe tvari (mg Cr/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prema različitim autorima količina kroma u plodu graha mahunara iznosi 0,09 mg Cr/kg ST (Shrivias i sur, 2016.), 0,014 mg Cr/kg svježe tvari (Tuzen i sur., 2021.) te 0,018 do 0,050 mg Cr/kg svježe tvari (Lendinez i sur., 2001.). Utvrđene vrijednosti kroma na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara u prosječnom uzorku tržnica i trgovačkih lanaca u skladu su s literaturom, dok je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima količina kroma na bazi suhe tvari nešto veća od navedenog literaturnog podatka. Utvrđene vrijednosti kroma u svježoj tvari u plodu graha mahunara u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima u skladu je sa literaturnim podacima dok je količina kroma u svježoj tvari u prosječnim uzorcima tržnica i trgovačkih lanaca niža u odnosu na literaturne podatke. Osim primjene fosfatnih gnojiva u konvencionalnom načinu poljoprivrede, količina kroma u poljoprivrednim tlima može se povećati i provedbom kalcizacije (Čoga i Slunjski, 2018.).

5.2.7. Olovo

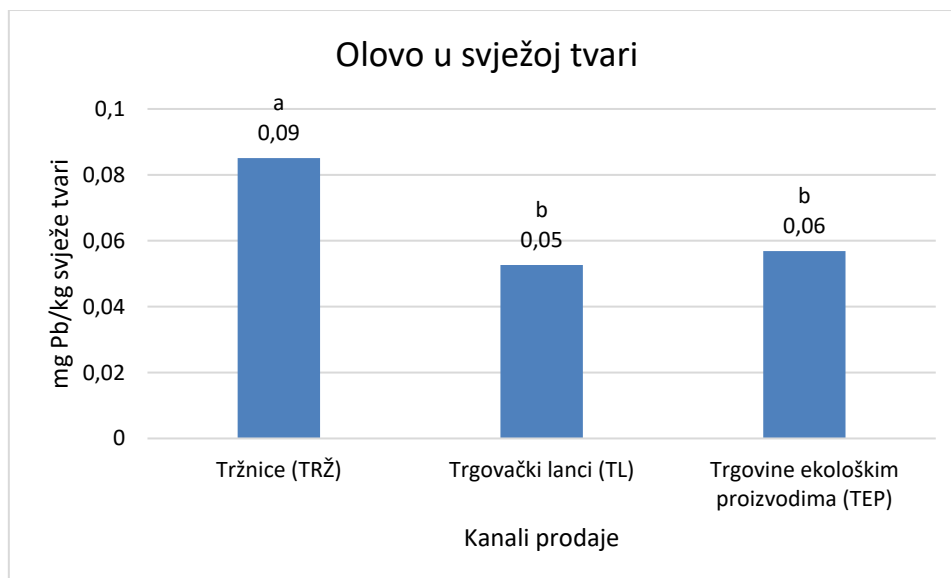
Olovo je teški metal koji pripada grupi toksičnih elemenata u ishrani bilja. Koncentracija olova koja izaziva toksičan efekt kod biljaka varira od 30 do 300 mg Pb/kg ST (Gjorgieva i sur., 2011.) Graf 10. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije olova na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna vrijednost olova na bazi suhe tvari utvrđena je u rasponu od 0,61 do 0,82 mg Pb/kg ST. Najveća količina

olova utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (0,82 mg Pb/kg ST), koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka trgovačkih lanaca (0,61 mg Pb/kg ST) i trgovina ekološkim proizvodima (0,61 mg Pb/kg ST).



Graf 10. Količina olova na bazi suhe tvari (mg Pb/kg ST) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Graf 11. prikazuje prosječnu vrijednost koncentracije olova na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje. Prosječna vrijednost olova na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 0,05 do 0,09 mg Pb/kg svježe tvari. Najveća količina olova utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (0,09 mg Pb/kg svježe tvari), koja je statistički značajno veća u odnosu na vrijednosti koncentracija prosječnih uzorka trgovačkih lanaca (0,05 mg Pb/kg svježe tvari) i trgovina ekološkim proizvodima (0,06 mg Pb/kg svježe tvari).

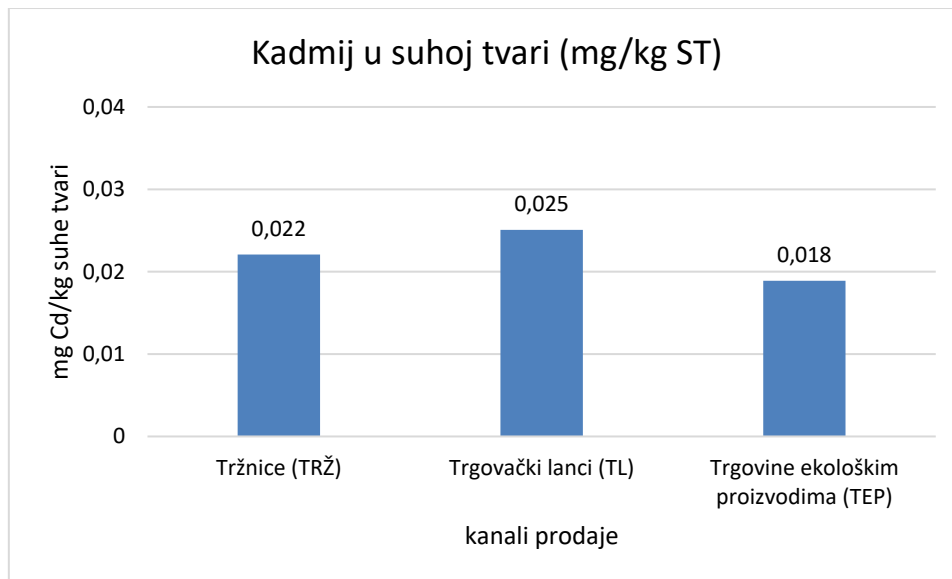


Graf 11. Količina olova na bazi svježe tvari (mg Pb/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prema različitim autorima količina olova u plodu graha mahunara iznosi 0,96 mg Pb/kg ST (Ngoc i sur., 2020.), 0,04-0,90 mg Pb/kg svježe tvari (Islam i sur., 2015.), 0,06 mg Pb/kg svježe tvari (Shaheen i sur., 2016.) te 0,07 mg Pb/kg svježe tvari (Gergen i Harmanescu, 2012.). Utvrđene vrijednosti olova u plodu graha mahunara u suhoj i svježoj tvari u skladu su s navedenim literaturnim podacima. Povrće može usvojiti veće količine olova ukoliko se uzgaja u blizini prometnica ili industrijskih područja te ukoliko se u proizvodnji upotrebljavaju otpadne vode i mulj (Feleafel i Mirdad, 2013.).

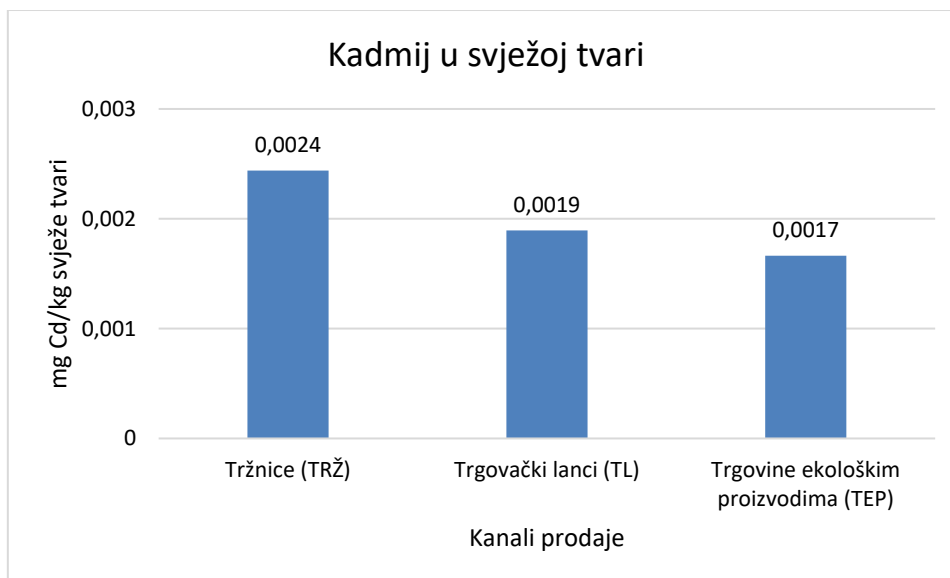
5.2.8. Kadmij

Kadmij je teški metal koji pripada grupi toksičnih elemenata u ishrani bilja. Koncentracija kadmija koja izaziva toksičan efekt kod bilja kreće se od 5-10 mg Cd/kg ST lišća (Shahid i sur., 2017.). Prosječna vrijednost koncentracije kadmija na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje prikazana je u grafu 12.. Prosječna vrijednost kadmija na bazi suhe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 0,018 do 0,025 mg Cd/kg ST. Najveća količina kadmija utvrđena je u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (0,025 mg Cd/kg ST), a najmanja količina kadmija utvrđena je u prosječnim uzorcima tržnica (0,022 mg Cd/kg ST) i trgovinama ekološkim proizvodima (0,018 mg Cd/kg ST).



Graf 12. Količina kadmija na bazi suhe tvari (mg Cd/kg ST) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Prosječna vrijednost koncentracije kadmija na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara prema različitim kanalima prodaje prikazana je u grafu 13.. Prosječna vrijednost kadmija na bazi svježe tvari u plodu graha mahunara utvrđena je u rasponu od 0,0017 do 0,0024 mg Cd/kg svježe tvari. Najveća količina kadmija utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (0,0024 mg Cd/kg svježe tvari), zatim je manja količina kadmija utvrđena u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca (0,0017mg Cd/kg svježe tvari), a najmanja količina kadmija utvrđena je u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima (0,0019 mg Cd/kg svježe tvari).



Graf 13. količina kadmija na bazi svježe tvari (mg Cd/kg svježe tvari) u plodu graha mahunara. Različita slova predstavljaju različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Türkmen i Kütük (2017.) navode da količina kadmija u plodu graha mahunara iznosi 0,02 mg Cd/kg ST, dok Gergen i Harmanescu (2012.) navode da količina kadmija u plodu graha mahunara iznosi 0,030 mg Cd/kg ST. Przygocka-Cyna i Grzebis (2018.) navode da količina kadmija u plodu graha mahunara iznosi 0,031 mg Cd/kg ST te Islam i sur. (2015.) navode da količina kadmija u plodu graha mahunara iznosi 0,003 mg Cd/kg ST. Utvrđene vrijednosti kadmija u plodu graha mahunara u suhoj i svježoj tvari u skladu su s navedenim literaturnim podacima. Istraživanja pokazuju da je koncentracija kadmija veća u povrću uzgojenom na konvencionalan način u odnosu na povrće uzgojena na ekološki način. U konvencionalnoj poljoprivredi izvor kadmija mogu biti gnojiva na bazi fosfora i sumporna te primjena pesticida (Cooper i sur., 2012.). Utvrđeno je da postoji pozitivna korelacija između količine ukupnog kadmija u tlu i biljci pristupačnog fosfora. Osim poljoprivrede, značajne količine kadmija u tlo unose se cestovnim i zračnim prometom (Čoga i Slunjski, 2018).

Nutritivni sastav povrća određen je brojnim čimbenicima kao što su biljna vrsta, uvjeti okoliša, genetske značajke kultura, posliježetvene tehnologije, vrijeme uzorkovanja te način poljoprivredne proizvodnje. Način poljoprivredne proizvodnje može rezultirati različitim sadržajem minerala, vitamina, fenolnih spojeva, kiselina, antioksidanasa, odnosno različitim nutritivnim sastavom povrtnih kultura (Roumeliotis i sur., 2021.). Također, način poljoprivredne proizvodnje može utjecati na količinu teških metala u povrtnim kulturama.

Konvencionalna poljoprivreda je oblik poljoprivredne proizvodnje koja uz upotrebu mehanizacije, mineralnih gnojiva, pesticida i novostvorenih sorti ostvaruje vrlo visoke prinose. Konvencionalna poljoprivredna proizvodnja smatra se uz industriju i promet najvećim onečišćivačem okoliša. Negativne posljedice konvencionalne poljoprivrede javljaju se u vidu smanjenja plodnosti tla, gubitka humusnog sloja, smanjenja efektivne dubine tla, mijenjanja strukturu tla, te dolazi do onečišćenja tla pesticidima, teškim metalima i drugim nepoželjnim tvarima. Suprotno tome, ekološka poljoprivreda ima za glavni cilj smanjenje kemijskih ostataka u hrani i okolišu te postupanje u skladu s odrednicama održivoga razvitka (Srpak i Zeman, 2018.).

Poljoprivredno tlo može sadržavati značajne količine teških metala, ovisno o matičnom supstratu iz kojeg se razvilo. Pored matičnog supstrata, na sadržaj teških metala u tlu značajno utječu antropogene aktivnosti kao što je poljoprivredna proizvodnja, transport, industrija te odlaganje otpada. Poljoprivredne aktivnosti kao što su primjena pesticida i navodnjavanje otpadnim vodama, mogu biti izvor onečišćenja te zbog toga poljoprivredna tla često imaju veći sadržaj teških metala u odnosu na neobrađena tla. Određeni teški metali su esencijalni ili korisni elementi u ishrani bilja, međutim svi teški metali ukoliko prelaze određene koncentracije, mogu biti toksični za žive organizme (Głodowska i sur.,2017.).

Mineralna gnojiva jedan su od glavnih izvora teških metala u konvencionalnoj poljoprivredi. Poznato je da među mineralnim gnojivima, fosforna imaju najveći sadržaj teških metala dok ih dušična i kalijeva sadrže manje. Sadržaj teških metala u fosfornim gnojivima ovisi o sirovini od kojih se proizvode, a njihovom primjenom u tlo se mogu unijeti značajne količine cinka, kadmija, nikla, žive i olova (Gambus i Wieczorek, 2012.). Upotreba materijala za kalcizaciju proizvedenog od industrijskog otpada te upotreba otpadnih voda i muljeva, također može onečistiti poljoprivredno tlo teškim metalima. Materijali koji se koriste u konvencionalnoj poljoprivredi s vremenom uzrokuju akumuliranje teških metala u tlu, a samim time i apsorpciju teških metala od strane biljaka. Navedeno je dovelo do mišljenja da povrće koje je uzgojeno na konvencionalan način sadrži veće količine teških metala u odnosu na povrća koje je uzgojeno na ekološki način. Međutim, organska gnojiva koja se upotrebljavaju u ekološkoj poljoprivredi također mogu sadržavati značajne količine teških metala. Teški metali u organskim gnojivima uglavnom potječu od aditiva koji se koriste u životinjskoj prehrani. Primjerice, cink se dodaje stočnoj hrani jer služi za povećanje imuniteta životinja, bakar se koristi kao stimulator rasta, krom pospješuje izlučivanje

inzulina, arsen pospješuje otpornost na bolesti, a olovo i kadmiji u stočnu hranu najčešće dopijevaju uslijed postupka prerade stočne hrane. Iako su teški metali prisutni u organskim gnojivima, njihova količina je u dozvoljenim koncentracijama. Istraživanja pokazuju da najveći sadržaj teških metala ima svinjski i kokošji gnoj dok gnoj druge stoke i peradi sadrži manje teških metala. Sadržaj teških metala u stajskom gnoju, gnoju peradi i organskom peletiranom gnojivu zastupljen je prema sljedećem rasporedu: Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > As ≥ Cd > Hg (Wang i sur., 2022.).

Bioraspoloživost teških metala u tlu određuju svojstva pojedinog tla. Razina njihove akumulacije u biljkama ovisi o tipu tla, pH vrijednosti i vlažnosti tla te o sadržaju biljnih hraniva u tlu. Transfer teških metala u prehrambeni lanac moguće je izbjeći određenim mjerama i postupcima. Agrotehničke mjere i proizvodne postupke treba usmjeriti u pravcu smanjivanja bioraspoloživosti teških metala, pri čemu je najučinkovitija mjera kalcizacija kiselih tala. Najvažnijim faktorom koji utječe na usvajanje teških metala od strane biljaka smatra se pH vrijednost tla. Biljke usvajaju teške metale u većim količinama pri niskim pH vrijednostima tla, jer se tada njihova pristupačnost povećava. Također, bitnu ulogu u bioraspoloživosti teških metala ima organska tvar tla koja imobilizira teške metale. Dodavanjem materijala bogatih organskim komponentama kao što su kompost, piljevina, kora drveta, granulirani ili praškasti lignit može se smanjiti pokretljivost i bioraspoloživost teških metala u tlu. Stoga su kalcizacija i povećanje sadržaja organske tvari tla osnovne mjere za smanjenje akumulacije teških metala od strane biljaka. Očuvanje plodnosti tla na optimalnoj razini opskrbljenosti biogenim elementima može putem antagonizma spriječiti usvajanje teških metala. Nadalje, gnojidbu tla mineralnim i organskim gnojivima treba prilagoditi prema zahtjevima uzgajanih kultura kako bi se izbjeglo nepotrebno zakiseljavanje tla. Također, vrlo je bitan izbor biljne proizvodnje na određenim tlima te ne treba na kiselim i metalima bogatim tlima uzgajati vrste koje akumuliraju veće koncentracije teških metala u konzumnom dijelu. Izbor mjesta uzgoja i vrste povrća vrlo je značajno u sprječavanju transfera teških metala u prehrambeni lanac, a radi se i na stvaranju genotipova selektivne niske akumulacije teških metala (Lončarić i sur., 2012.; Mansour, 2014.).

Najviše dopuštene količine teških metala u hrani određene su Pravilnikom o toksinima, metalima, metaloidima, te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN 16/2005). Prema navedenom pravilniku, za grah mahunar određene su najviše dopuštene količine olova i kadmija. Najviša dopuštena količina olova u grahu mahunaru

iznosi 0,2 mg Pb/kg svježe tvari, a kadmija 0,05 mg Cd/ kg svježe tvari. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je količina olova i kadmija u plodu graha mahunara u svim kanalima prodaje niža od najviših dopuštenih količina.

Prema Uredbi o informiranju potrošača o hrani (Uredba (EU) br. 1169/2011) preporučene dnevne doze mikroelemenata za odrasle osobe iznose: 10 mg Zn/dan, 1 mg Cu/dan, 40 mg Cr/dan te 50 mg Mo/dan. Konzumacijom 100 g ispitivanog graha mahunara može se podmiriti od 2,5 do 3,8 % dnevnih potreba čovjeka za cinkom, od 7,3 do 8,2 % dnevnih potreba čovjeka za bakrom, od 0,0003 do 0,0006 % dnevnih potreba čovjeka za kromom te 0,02 do 0,07 % dnevnih potreba čovjeka za molibdenom.

6. Zaključak

Na području grada Zagreba provedeno je istraživanje u kojem su utvrđene količine teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u plodu graha mahunara iz različitih kanala prodaje i to iz tri trgovačka lanca, tri tržnice i tri trgovine ekološkim proizvodima.

Najveća količina suhe tvari utvrđena je u prosječnom uzorku tržnica (10,38%). Na bazi suhe tvari u prosječnim uzorcima tržnica utvrđene su najveće količine olova (0,82 mg Pb/kg ST) i molibdena (3,18 mg Mo/kg ST), u prosječnim uzorcima trgovačkih lanaca utvrđene su najveće količine bakra (8,74 mg Cu/kg ST), nikla (4,87 mg Ni/kg ST), kadmija (0,03 mg Cd/kg ST) i kobalta (0,28 mg Co/kg ST), a u prosječnim uzorcima trgovina ekološkim proizvodima utvrđene su najveće količine cinka (41,02 mg Zn/kg ST) te kroma (0,25 mg Cr/kg ST).

Na bazi svježe tvari u prosječnim uzorcima tržnica utvrđene su najveće količine bakra (0,82 mg Cu/kg svježe tvari), olova (0,09 mg Pb/kg svježe tvari), kadmija (0,0024 mg Cd/kg svježe tvari), kobalta (0,024 mg Co/kg svježe tvari) i molibdena (0,34 mg Mo/kg svježe tvari), u prosječnom uzorku trgovačkih lanaca utvrđena je najveća količina nikla (0,36 mg Ni/kg svježe tvari), a u prosječnom uzorku trgovina ekološkim proizvodima utvrđena je najveća količina cinka (3,80 mg Zn/kg svježe tvari).

Prema Pravilniku o toksinima, metalima i metoloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani, najviše dopuštene količine teških metala u plodu graha mahunara određene su za olovo i kadmij. Količina olova i kadmija u analiziranim uzorcima ploda graha mahunara u niti jednom uzorku nije prelazile najviše dopuštene količine.

Konzumacijom 100 g ispitivanog graha mahunara može se podmiriti od 2,5 do 3,8 % dnevnih potreba čovjeka za cinkom, od 7,3 do 8,2 % dnevnih potreba čovjeka za bakrom, od 0,0003 do 0,0006 % dnevnih potreba čovjeka za kromom te 0,02 do 0,07 % dnevnih potreba čovjeka za molibdenom.

7. Literatura

1. Abbas G., Murtaza B., Bibi I., Shahid M., Niazi N.K., Khan M.I., Hussain M. (2018.). Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: physiological, biochemical, and molecular aspects. *International journal of environmental research and public health*, Vol. 15(1), 59.
2. Abeywickrama C.J., Wansapala J. (2019.). Review of organic and conventional agricultural products: Heavy metal availability, accumulation and safety. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 4(1), 77-88. <https://www.researchgate.net/publication/335692124> (11.08.2023.)
3. Abu-Elela A., Elbehairy U., Abou-Hadid A. (2021.). Accumulation and risk assessment of heavy metals in vegetables irrigated with wastewater in giza governorate, Egypt. *Arab Universities Journal of Agricultural Sciences*, 29(2), 723-737.
4. Adrees M., Ali S., Rizwan M., Ibrahim M., Abbas F., Farid M., Zia-Ur-Rehman M., Irshad M.K., Bharwana S.A. (2015.). The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 8148-8162.
5. Ahmad M.S.A., Ashraf M. (2011.). Essential Roles and Hazardous Effects of Nickel in Plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 125–167.
6. Alegria A., Barbera R., Boluda R., Errecalde F., Farré R., Lagarda, M.J. (1991.). Environmental cadmium, lead and nickel contamination: possible relationship between soil and vegetable content. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 339, 654-657.
7. Alloway B. J. (2008.). *Zinc in soils and crop nutrition*, second edition, IFA, Paris.
8. Altunay N, Tuzen M, Hazer B, Elik A. Usage of the newly synthesized poly(3-hydroxy butyrate)-b-poly(vinyl benzyl xanthate) block copolymer for vortex-assisted solid-phase microextraction of cobalt (II) and nickel (II) in canned foodstuffs. *Food Chem.* 2020 Aug 15;321:126690.
9. Anke M., Seifert M. (2007.). The biological and toxicological importance of molybdenum in the environment and in the nutrition of plants, animals and man: Part 1: Molybdenum in plants. *Acta Biologica Hungarica*, Vol. 58(3), 311-324.

https://www.researchgate.net/publication/5944532_The_biological_and_toxicological_importance_of_molybdenum_in_the_environment_and_in_the_nutrition_of_plants_animals_and_man_Part_1_Molybdenum_in_plants (Datum pristupa 28.05.2023.)

10. Anjum N.A., Singh H.P., Khan M.I., Masood A., Per T.S., Negi A., Batish D.R., Khan N.A., Duarte A.C., Pereira E., Ahmad I. (2015.). Too much is bad—an appraisal of phytotoxicity of elevated plant-beneficial heavy metal ions. *Environ Sci Pollut* Vol. 22,3361–3382.
11. Asamoah J.E. (2015). Effects of different composts on the performance of green beans (Doctoral dissertation).
12. Asati A., Pichhode M., Nikhil K. (2016). Effect of heavy metals on plants: an overview. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, Vol. 5(3), 56-66. <https://www.ijaiem.org/Volume5Issue3/IJAIEM-2016-03-17-12.pdf> (Datum pristupa: 20.04.2023.)
13. Austruy A., Roulier M., Angeletti B., Dro, J., Dauphin C.E., Ambros, J.P., Chamaret P. (2021.). Concentrations and transportation of metal and organochlorine pollutants in vegetables and risk assessment of human exposure in rural, urban and industrial environments (Bouches-du-Rhône, France). *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 28, 253-267. 10.21203/rs.3.rs-231627/v1 (Datum pristupa: 21.04.2023.)
14. Azevedo R., Rodriguez E. (2012.) Phytotoxicity of Mercury In Plants: A Review, *Journal of Botany*, Hindawi Publishing Corporation. <https://www.hindawi.com/journals/jb/2012/848614/> (Datum pristupa 26.04.2023.)
15. Banks M.K., Schwab A.P., Henderson C. (2006.). Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants, *Chemosphere*, Vol 62, 255-264.
16. Barman M., Datt, S.P. Rattan R.K., Meena M.C. (2015.). Chemical fractions and bioavailability of nickel in alluvial soils. *Plant Soil Environ.*, Vol 61, 17 – 22. <https://www.agriculturejournals.cz/pdfs/pse/2015/01/04.pdf> (Datum pristupa 10.05.2023.)

17. Bautista-Diaz J., Cruz-Alvarez O., Hernández-Rodríguez O.A., Sánchez-Chávez E., Jacobo-Cuellar J L., Preciado-Rangel, P., Avila-Quezada G.D., Ojeda-Barrios D.L. (2021.). Zinc sulphate or zinc nanoparticle applications to leaves of green beans. *Folia Horticulturae*, 33(2), 365-375. <https://doi.org/10.2478/fhort-2021-0028> (Datum pristupa 08.08.2023.)
18. Benavides M.P., Gallego S.M., Tomaro, M L. (2005.). Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* Vol. 17(1): 131-136. <https://www.scielo.br/j/bjpp/a/KRtkQXVYDsx4rxRK83gR97p/?format=pdf&lang=en> (Datum pristupa: 20.04.2023.)
19. Bost M., Houdart Oberli M., Kalonji E., Francois Huneau J., Margaritis I. (2016.). Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, Vol. 35, 107 – 110.
20. Chattopadhyay B., Singha R.U., Mukhopadhyay S. (2010.). Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI). *Journal of Applied Science & Environmental Management*, Vol. 14, 97 – 101.
21. Chen C., Huang D., Jianquan L. (2009.). Functions and Toxicity of Nickel in Plants: Recent Advances and Future Prospects. *CLEAN – Soil, Air, Water*, Vol. 37, 304 - 313.
22. Chen J., Yang Z.M. (2012.). Mercury toxicity molecular response and tolerance in higher plants, *Biometals* Vol. 25, 847 – 857.
23. Chen Y.X., He Y. F., Yang Y., Yu Y.L., Zheng S.J., Tian G.M., Luo Y.M., Wong M.H. (2003.). Effect of cadmium on nodulation and N₂-fixation of soybean in contaminated soils. *Chemosphere* Vol. 50, 781-787.
24. Cheng S. (2003.). Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 10, 256-264.
25. Cooper J., Sanderson R., Cakmak I., Ozturk L., Shotton P., Carmichael A., Haghghi R.S., Tetard-Jones C., Volakakis N., Eyre M., Leifert, C. (2011.). Effect of organic and conventional crop rotation, fertilization, and crop protection practices on metal contents in wheat (*Triticum aestivum*). *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(9), 4715-4724.

26. Čoga L. i Slunjski, S. (2018.). Dijagnostika tla u ishrani bilja : priručnik za uzorkovanje i analitiku tla. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zagreb.
27. DalCorso G. (2012.). Heavy metal toxicity in plants. *Plants and heavy metals*, 1-25.
28. Drčić D. (2014.). Ekotoksikologija kadmija. *Tedi*, Vol. 4 (4), 66-77.
<https://hrcak.srce.hr/115093> (Datum pristupa 20.04.2023.)
29. Ducic T., Polle A. (2005.). Transport and detoxification of manganese and copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17, 103-112.
<https://www.scielo.br/j/bjpp/a/Bq4t9FdRtr8DQ7LyrbBs4Bv/> (Datum pristupa 09.08.2023.)
30. Đokić M., Bilandžić N., Sedak M. (2015.). Krom – metabolizam i biološke funkcije. Pregledni članak, Veterina portal. <https://veterina.com.hr/?p=40074> (Datum pristupa 21.04.2023.)
31. Ertani A., Mietto A., Borin M. (2017.). Chromium in Agricultural Soils and Crops: A Review. *Water Air Soil Pollution* Vol. 228, 1-12.
https://www.researchgate.net/publication/316362438_Chromium_in_Agricultural_Soils_and_Crops_A_Review (Datum pristupa: 21.04.2023.)
32. Feleafel M.N., Mirdad Z.M. (2013.). Hazard and effects of pollution by lead on vegetable crops. *Journal of agricultural and environmental ethics*, 26, 547-567.
33. Ferreira K.N., Iverson T.M., Maghlaoui K., Barber J., Iwata S. (2004.). Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center. *Science* 303(5665): 1831-8.
34. Filipović L. (2016.). Modifikacija biopristupačnosti bakra i kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari i saliniteta tla. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
35. Gambuś F., Wieczorek J. (2012.). Pollution of fertilizers with heavy metals. *Ecological Chemistry and Engineering*. A, 19(4-5), 353-360.
https://www.researchgate.net/publication/285840647_Pollution_of_fertilizers_with_heavy_metals (Datum pristupa 17.08.2023.)
36. Gergen I., Harmanescu M. (2012.). Application of principal component analysis in the pollution assessment with heavy metals of vegetable food chain in the old mining areas. *Chemistry Central Journal*, 6(1), 1-13.
37. Gjorgieva Ackova D. (2018.). Heavy metals and their general toxicity on plants. *Plant Science Today*, Vol. 5(1), 15-19.

38. Gjorgieva Ackova D., Kadifkova-Panovska T., Bačeva K., Stafilov T. (2011.). Assessment of heavy metal pollution in Republic of Macedonia using a plant assay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 233-240.
39. Głodowska M., Krawczy, J. (2017.). Heavy metals concentration in conventionally and organically grown vegetables. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 9(4), 497-503.
https://www.researchgate.net/publication/320990552_Heavy_metals_concentration_in_conventionally_and_organically_grown_vegetables (Datum pristupa 07.08.2023.)
40. Gluhic D. (2013.). Mikroelementi u funkciji gnojidbe bilja. *Glasnik Zaštite Bilja*, 36 (5), 26-34. <https://hrcak.srce.hr/162740> (Datum pristupa 08.08.2023.)
41. Gluhic D., (2004.). Važnost cinka u gnojidbi kukuruza. *Glasnik Zaštite Bilja*, Vol. 27,45-55. <https://hrcak.srce.hr/clanak/246366#> (Datum pristupa: 25.04.2023.)
42. Gluhic D., Deklic D. (2018.). Važnost cinka u gnojidbi vinove loze. *Glasnik Zaštite Bilja*, Vol. 41 (3), 63-68. <https://doi.org/10.31727/gzb.41.3.7> (Datum pristupa: 25.04.2023.)
43. Halamić J., Miko S. (2009.). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
44. Hodžić E. (2019.). Kvalitativno i kvantitativno određivanje melatonina i mogućih funkcija u prisustvu teških metala u biljnim organima *Melissa officinalis* L. i *Valeriana officinalis* L. Doktorska disertacija, Sveučilište u Banja Luci, Prirodno-matematički fakultet.
<https://fedora.unibl.org/fedora/get/o:1052/bdef:Content/get> (Datum pristupa 28.05.2023.)
https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=&httpsredir=1&article=1107&context=pss_views (Datum pristupa 16.04.2023.)
<https://www.researchgate.net/publication/267030914> (Datum pristupa 09.04.2023.)
<https://www.researchgate.net/publication/284731466> (Datum pristupa: 21.04.2023.)
<https://www.scielo.br/j/bjpp/a/7yTrYC5ScbBVXZrwMSvVHFg/?format=pdf&lang=en> (Datum pristupa 17.04.2023.)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732221002828>

(Datum pristupa 12.08.2023.)

45. Hu X., Wei X., Ling J., Chen J. (2021.). Cobalt: an essential micronutrient for plant growth?. *Frontiers in Plant Science*, 2370. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2021.768523/full> (Datum pristupa 24.05.2023.)
46. Ige O.D. (2012.). Comparison of the Quality aspects of Organic and Conventional Green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) (Doctoral dissertation, University of Guelph).
47. Islam M.S., Ahmed M.K., Habibullah-Al-Mamun M. (2015.). Determination of heavy metals in fish and vegetables in Bangladesh and health implications. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 21(4), 986-1006.
48. Issaro N., Abi-Ghanem C., Bermond, A., (2009.) Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 631, 1-12.
49. Jug I. (2015.). Štetne tvari u tlu, Interna skripta, Poljoprivredni fakultet u Osijeku. https://ishranabilja.com.hr/literatura/osnove_agroekologije/Stetne%20tvari%20u%20tlu.pdf (Datum pristupa 28.04.2023.)
50. Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001.). Trace elements in soil and plants, 3rd edn. CRC
51. Kabata-Pendias A., Sadurski W. (2004.). Trace elements and compounds in soil. *Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, 79-99.
52. Kaur H., Garg N., (2021.). Zinc toxicity in plants: a review. *Planta* Vol. 253, 129.
53. Kaur S., Kaur N., Siddique K.H., Nayyar H. (2016.). Beneficial elements for agricultural crops and their functional relevance in defence against stresses. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 62(7), 905-920.
54. Khan M.A., Khan S., Khan A., Alam M. (2017.). Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. *Sci Total Environ*.
55. Knezović Z., Matota, Z., Bevanda I., Sefo E., Majić A. (2008.). Korelacije između nekih gospodarski važnijih svojstava graha mahunara (*Phaseolus vulgaris* L.). *Sjemenarstvo*, Vol. 25 (2), 81-90. <https://hrcak.srce.hr/file/43723> (Datum pristupa 02.06.2023.)

56. Kumar V., Pandita S., Singh Sidhu G.P., Sharma A., Khanna K., Kaur P., Bali A.S., Setia R. (2021.). Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review, *Chemosphere*, Vol 262, 127810.
57. Leconte S., Rousselle C., Bodin L., Clinard F., Carne G. (2021.). Refinement of health-based guidance values for cadmium in the French population based on modelling. *Toxicology Letters*, Vol. 340, 43-51.
58. Lendinez E., Lorenzo M.L., Cabrera C., López M.C. (2001.). Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products. *Science of the total environment*, 278(1-3), 183-189.
59. Lešić R., Borošić J., Butura, I., Herak Ćustić M., Poljak M., Romić D., (2002.). *Povrćarstvo*, Zrinski, Čakovec.
60. Leyssens L., Vinck B., Van Der Straete, C., Wuyts F., Maes L. (2017.). Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*, Vol. 387, 43-56.
61. Li F., Wang Y., Mao L., Tao H., Chen M. (2022.). Molybdenum background and pollution levels in the Taipu River, China. *Environmental Chemistry Letters*, 1-7.
62. Li, H.F., Gra, C., Mico C., Zhao F.J., McGrath S.P. (2009.). Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils. *Chemosphere*, Vol. 75(7), 979–986.
63. Lilli M.A., Moraetis D., Nikolaidis NP., Karatzas G.P., Kalogerakis N. (2015.). Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 281, 12-19.
64. Lončarić Z. (2014.). Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
65. Lončarić Z., Kádár I., Jurković Z., Kovačević V., Popović B., Karalić K. (2012.). Teški metali od polja do stola. Zbornik radova. 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Opatija, 14- 23.
66. Mansour, S. A. (2014). Heavy Metal Contamination as a Global Problem and the Need for Prevention/Reduction Measurements. *Practical Food Safety*, 257–280.
67. Marks J.A., Perakis S. S., King E.K., Pett-Ridge J. (2015.). Soil organic matter regulates molybdenum storage and mobility in forests. *Biogeochemistry*, Vol. 125, 167-

183. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10533-015-0121-4> (Datum pristupa 23.04.2023.)
68. Matotan Z. (2004). Suvremena proizvodnja povrća. Nakladni zavod Globus, Zagreb.
69. Matotan Z., (2004.). Suvremena proizvodnja povrća. Nakladni zavod globus, Zagreb.
70. Mihali C., Michnea A., Oprea G., Gogoas, I., Pop C., Senila, M., Grigor L. (2012). Trace element transfer from soil to vegetables around the lead smelter in Baia Mare, NW Romania. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 10(1), 828-834. https://www.researchgate.net/publication/249962680_Trace_element_transfer_from_soil_to_vegetables_around_the_lead_smelter_in_Baia_Mare_NW_Romania (Datum pristupa 15.08.2023.)
71. Muñoz-Márquez E., Soto-Parra J.M., Noperi-Mosqueda L.C., Sánchez E. (2022.). Application of molybdenum nanofertilizer on the nitrogen use efficiency, growth and yield in green beans. *Agronomy*, 12(12), 3163. <https://doi.org/10.3390/agronomy12123163> (Datum pristupa 15.08.2023.)
72. Ngoc N.T.M., Chuyen N.V., Thao N.T.T, Duc N.Q., Trang N.T.T., Binh N.T.T., Sa H.C., Tran N.B., Ba N.V., Khai N.V, Son HA, Han PV, Wattenberg EV, Nakamura H, Thuc PV (2020.). Chromium, cadmium, lead, and arsenic concentrations in water, vegetables, and seafood consumed in a coastal area in Northern Vietnam. *Environmental health insights*, 14.
73. Novotny J. A. (2011.). Molybdenum nutriture in humans. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, Vol. 16(3), 164-168. <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/2156587211406732> (Datum pristupa 28.04.2023.)
74. Nriagu J. (2007.). Zinc toxicity in humans. *School of Public Health, University of Michigan*, 1-7.
75. Osredkar J., Sustar N., (2011.). Copper and Zinc. Biological Role and Significance of Copper/Zinc Imbalance. *J Clin Toxicol*, Vol.3, 1 – 8.
76. Palit S., Sharma A., Talukder G. (1994.). Effects of cobalt on plants. *The botanical review*, Vol. 60, 149-18. <https://www.jstor.org/stable/4354226?seq=3> (Datum pristupa (29.04.2023.)

77. Paputri D.M.W., Handayani C.O., Rianto S., Purnariyanto F. (2021.) Identification of cobalt in paddy fields in karawang and bekasi districts. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Vol. 648, No. 1, p. 012074.
78. Parađiković N. (2009.) Opće i specijalno povrćarstvo. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
79. Parat C., Claussod R., Leveque V., Dousse, S., Andreux F. (2002.). The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. European Journal of Soil Science, Vol 53, 663-670.
80. Plum L.M., Rink L., Haase H. (2010.). The essential toxin: impact of zinc on human health. International journal of environmental research and public health, Vol. 7(4), 1342-1365.
81. Poongothai M., Shyamala Vijayavathi B. (2012.). Nickel as an essential element and a toxicant. International Journal of Environmental Sciences, Vol 1, No. 4, 258 – 288. <http://www.crdeepjournal.org/wp-content/uploads/2012/10/Vol-1-4-12-IJES.pdf> (Datum pristupa 15.05.2023.)
82. Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima, te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani, NN 16/2005. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_02_16_283.html (Datum pristupa: 20.05.2023.)
83. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, NN 71/2019. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html (Datum pristupa: 21.04.2023.)
84. Przygocka-Cyna K., Grzebisz W. (2018.). Effect of bio-fertilizer amendments on the concentration of elements in edible parts of radish and green bean grown in a cropping sequence. Journal of Elementology, 23(1). <https://www.researchgate.net/publication/322134173> (Datum pristupa 08.08.2023.)
85. Rafati Rahimzadeh M., Kazemi S., Moghadamnia A.A. (2017.). Cadmium toxicity and treatment: An update. Caspian J Intern Med. Vol. 8(3), <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5596182/> (Datum pristupa: 20.04.2023.)

86. Rajković M. B., Stojanović M., Glamočlija Đ., Tošković D., Miletić V., Stefanović V., Lačnjevac Č. (2012.). Pšenica i teški metali. *Journal of Engineering & Processing Management*, Vol. 4(1), 85-126.
87. Regmi B., Rengel Z., Shaberi-Khabaz, H. (2010.). Fractionation and distribution of zinc in soils of biologically and conventionally managed farming systems, Western Australia. In *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for Changing the World* Vol. 14.
88. Rehman M., Liu L., Wang Q., (2019.). Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environ Sci Pollu* Vol. 26, 18003 – 18016.
89. Reichman S.M. (2002.). *The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese & zinc*. Melbourne: Australian Minerals & Energy Environment Foundation, Vol. 14.
90. Roumeliotis, C., Siomos, A. S., & Gerasopoulos, D. (2021). Comparative nutritional and antioxidant compounds of organic and conventional vegetables during the main market availability period. *Nitrogen*, 2(1), 18-29. <https://www.mdpi.com/2504-3129/2/1/2> (Datum pristupa 10.08.2023.)
91. Santos W.P.C.D., Gramacho D.R., Teixeira A.P., Costa A.C S. Korn M.D.G.A. (2008.). Use of Doehlert design for optimizing the digestion of beans for multi-element determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 1-10. <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/LRz4KCSpynnkXzSKCnHb7QD/> (Datum pristupa 08.08.2023.)
92. Schuster E. (1991.). The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution*, Vol. 56 (1), 667-689.
93. Schwarz G., Belaidi A.A. (2013.). Molybdenum in Human Health and Disease. *Interrelations Between Essential Metal Ions and Human Diseases*, 415–450.
94. Sedak M., Čalopek B., Đokić M., Bilandžić N. (2018.). Arsenic and arsenic speciation in foods, with an accent on inorganic arsenic. *Veterinarska stanica*, Vol. 49(5), 343-353. <https://hrcak.srce.hr/clanak/325681> (Datum pristupa 24.05.2023.)

95. Shaheen N., Irfan N.M., Khan I.N., Islam S., Islam M.S., Ahmed M.K. (2016.). Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh. *Chemosphere*, 152, 431-438.
96. Shahid M., Dumat C., Khalid S., Niazi N.K., Antunes P.M. (2017.). Cadmium bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 241, 73-137.
97. Sharma A.D., Brar M.S., Malhi S.S. (2005.). Critical toxic ranges of chromium in spinach plants and in soil. *Journal of plant nutrition*, 28(9), 1555-1568. <https://www.researchgate.net/publication/233323384> (Datum pristupa 11.08.2023.)
98. Sharma P., Shanker Dubey R., (2005.). Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, Vol 17, 35-52.
99. Shekhawat K., Chatterjee S., Joshi B. (2015.). Chromium toxicity and its health hazards. *International Journal of Advanced Research*, Vol. 3(7), 167-172.
100. Shrivastava K., Sahu S., Patra G.K., Jaiswal N.K., Shankar R. (2016.). Localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles for sensitive colorimetric detection of chromium in surface water, industrial waste water and vegetable samples. *Analytical Methods*, 8(9), 2088-2096.
101. Sims J.L. (1981.). Molybdenum nutrition of crops in Kentucky.
102. Singh H.P., Mahajan P., Kaur S. (2013.). Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environ Chem Lett* Vol. 11, 229–254. <https://www.researchgate.net/publication/257494235> (Datum pristupa: 21.04.2023.)
103. Srpak M., Zeman S. (2018.). Održiva ekološka poljoprivreda. *Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu*, 9 (2), 68-75. <https://hrcak.srce.hr/215393> (Datum pristupa 16.08.2023.)
104. Stančić Z., Vujević D., Gomaz A., Bogdan S., Vincek D. (2016.). Određivanje teških metala u čestim vrstama povrća na Varaždinskoj gradskoj tržnici. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, Vol. 67 (4), 350-350. <https://hrcak.srce.hr/clanak/251545> (Datum pristupa 10.04.2023.)

105. Šarkanj B., Kipčić D., Vasić-Rački Đ., Delaš F., Galić K., Katalenić M., Dimitrov N., Klapac T. (2010.). *Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani*, Hrvatska agencija za hranu (HAH), Grafika d.o.o., Osijek
106. Tsonev, T., & Cebola Lidon, F. J. (2012). Zinc in plants-an overview. *Emirates Journal of Food & Agriculture (EJFA)*, Vol. 24(4).
107. Türkmen A., Kütük Y. (2017.). Effects of chemical fertilizer, algea compost and zeolite on green bean yield. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 5(3), 289-293.
108. Tuzen, M., Elik A., Altunay N. (2021.). Ultrasound-assisted supramolecular solvent dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of Cr (VI) in waters and total chromium in beverages and vegetables. *Journal of Molecular Liquids*, 329, 115556.
109. UREDBA (EU) br. 1169/2011 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 25. listopada 2011. o informiranju potrošača o hrani, izmjeni uredbi (EZ) br. 1924/2006 i (EZ) br. 1925/2006 Europskog parlamenta i Vijeća te o stavljanju izvan snage Direktive Komisije 87/250/EEZ, Direktive Vijeća 90/496/EEZ, Direktive Komisije 1999/10/EZ, Direktive 2000/13/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, direktiva Komisije 2002/67/EZ i 2008/5/EZ i Uredbe Komisije (EZ) br. 608/2004
110. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011.). *Ishrana bilja*. Sveučilište J. J. Strossmayera, Poljoprivredni fakultet Osijek
111. Wang J., Wang X., Li G., Ding J., Shen Y., Liu, D., Cheng H., Zhang Y., Li R. (2022.). Speciation Analysis Method of Heavy Metals in Organic Fertilizers: A Review. *Sustainability*, 14(24), 16789. <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/24/16789> (Datum pristupa 17.08.2023.)
112. Wang S., Du L., Zhang A., M C., Liu D. (1996.). Catalytic spectrophotometric determination of molybdenum (VI) with the hydrazine-metanil yellow system. *Microchimica Acta*, 124, 49-54.
113. Wang S., Li Z., Fan G. (2012.). Soil quality and microbes in organic and conventional farming systems. *African Journal of Microbiology Research*, 6(24), 5077-5085. <https://www.researchgate.net/publication/267842409> (Datum pristupa 10.08.2023.)

114. Web 01. <https://www.pumpkinbeth.com/plants/french-beans/> (Datum pristupa 21.08.2023.)
115. Web 02. <https://www.efsa.europa.eu/en/news/updated-advice-acceptable-intake-copper-consultation-open> (Datum pristupa 25.04.2023.)
116. Web 03. 10.2903/j.efsa.2014.3595 (Datum pristupa 18.04.2023.)
117. Web 04. 10.2903/j.efsa.2010.1570 (Datum pristupa 29.04.2023.)
118. Web 05. <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/hemijski-sastav-voca-i-povrca> (Datum pristupa 10.08.2023.)
119. Widdowson, J. P. (1966.). Molybdenum uptake by French Beans on two recent Soil. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 9(1), 59-67.
120. Worthington V. (2001.). Nutritional quality of organic versus conventional fruits, vegetables, and grains. *The Journal of Alternative & Complementary Medicine*, 7(2), 161-173.
121. Yang L., Donahoe R.J., Redwine J.C. (2007.). In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: An experimental study. *Science of the Total environment*, Vol. 387(1-3), 28-41.
122. Yurela I. (2005.). Copper in plants. *Braz J. Plant physiology*. Vol. 17(1), 145-156.
123. Zwolak A., Sarzyńska M., Szpyrka E., Stawarczyk K. (2019.). Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review. *Water, air, & soil pollution*, Vol. 230, 1-9. <https://www.researchgate.net/publication/334274670> (15.08.2023.)

Životopis

Gabrijela Weitzer rođena je u Puli 03.09.1997. godine. Osnovnoškolsko obrazovanje završila je u Osnovnoj školi Marije i Line u Umagu. Od 2012. do 2016. godine pohađala je gimnaziju „Vladimir Gortan“ u Bujama, opći smjer. Nakon završetka srednjoškolskog obrazovanja, 2018. godine upisuje preddiplomski studij Agroekologije na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Akademski naziv sveučilišne prvostupnice agroekologije stječe 2021. godine obranom završnog rada teme „Analiza sume toplinskih jedinca za biološki minimum od 5°C i 10°C za poljoprivredne podregije Hrvatske“ te upisuje Diplomski studiji Agroekologije. Poznaje osnove rada na računalu te se aktivno služi engleskim jezikom u razumijevanju, govoru i pismu, a služi se i talijanskim kao drugim stranim jezikom.