

Količina željeza i kalcija u mandarini na tržištu grada Zagreba

Stanišak, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:204:989678>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**KOLIČINA ŽELJEZA I KALCIJA U MANDARINI NA
TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA**

DIPLOMSKI RAD

Tea Stanišak

Zagreb, rujan, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Agroekologija

**KOLIČINA ŽELJEZA I KALCIJA U MANDARINI NA
TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA**

DIPLOMSKI RAD

Tea Stanišak

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Marko Petek

Zagreb, rujan, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Tea Stanišak**, JMBAG 0178109250, rođena 09.08.1997. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

KOLIČINA ŽELJEZA I KALCIJA U MANDARINI 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 _____

Potpis studenta / studentice

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studentice **Tee Stanišak**, JMBAG 0178109250, naslova

KOLIČINA ŽELJEZA I KALCIJA U MANDARINI 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. Goran Fruk član _____
3. Izv. prof. dr. sc. Tomislav Karažija član _____

Zahvala

- ❖ Velika hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Marku Peteku na pomoći, svim danim savjetima, uputstvima, smjernicama te iznimnom strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.
- ❖ Zahvaljujem svojim prijateljicama i prijateljima što su mi maksimalno uljepšali i olakšali studentske dane.
- ❖ Najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji, a posebno roditeljima koji su u svim trenucima uz mene i bez kojih sve ovo što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

Sadržaj

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Uvod..... | 1 |
| 1.1. | Cilj rada..... | 2 |
| 2. | Pregled literature | 3 |
| 2.1. | Mandarina..... | 3 |
| 2.1.1. | Morfološke značajke | 4 |
| 2.1.2. | Ekološki uvjeti pogodni za uzgoj mandarine | 4 |
| 2.1.3. | Hranjiva i zdravstvena vrijednost mandarina..... | 6 |
| 2.2. | Željezo..... | 7 |
| 2.2.1. | Željezo u tlu | 7 |
| 2.2.2. | Željezo u biljci | 9 |
| 2.2.3. | Željezo u ljudskom organizmu..... | 11 |
| 2.3. | Kalcij..... | 12 |
| 2.3.1. | Kalcij u tlu | 13 |
| 2.3.2. | Kalcij u biljci | 14 |
| 2.3.3. | Kalcij u ljudskom organizmu..... | 15 |
| 3. | Materijali i metode..... | 17 |
| 3.1. | Uzorkovanje mandarine | 17 |
| 3.2. | Kemijska analiza | 18 |
| 3.3. | Obrada podataka | 18 |
| 4. | Rezultati i rasprava | 19 |
| 4.1. | Suha tvar..... | 19 |
| 4.2. | Željezo u suhoj i svježoj tvari | 20 |
| 4.3. | Kalcij u suhoj i svježoj tvari..... | 23 |

| | | |
|----|-----------------|----|
| 5. | Zaključak..... | 27 |
| 6. | Literatura..... | 28 |
| 7. | Životopis..... | 33 |

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Tee Stanišak**, naslova

KOLIČINA ŽELJEZA I KALCIJA U MANDARINI NA TRŽIŠTU GRADA ZAGREBA

Mandarina je biljna vrsta koja pripada skupini zimskog sezonskog voća. Zbog visokog sadržaja minerala i vitamina C vrlo je cijenjena i tražena voćna vrsta među kupcima. Međutim, potrošači prilikom kupnje nemaju informaciju o točnom mineralnom sastavu mandarine što bi im omogućilo jasniji uvid u samu kvalitetu proizvoda. Na tržištu grada Zagreba provedeno je istraživanje s ciljem utvrđivanja količine željeza i kalcija u mandarini te usporedbe dobivenih rezultata s obzirom na mjesto kupnje pojedinih uzoraka. Uzorkovanje mandarine provedeno je na 9 prodajnih mjesta u gradu Zagrebu: 3 tržnice, 3 trgovačka lanca i 3 trgovine ekološkim proizvodima. Mokrim spaljivanju s HNO_3 i HClO_4 dobiven je razgrađeni uzorak iz kojeg su kalcij i željezo određeni atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Količina suhe tvari u uzorcima mandarine kretala se u rasponu od 7,4 do 9,33 %. Količina željeza u suhoj tvari mandarine kretala se u rasponu od 15,8 do 29,3 mg Fe/kg, a količina kalcija od 0,20 do 0,31 % Ca. U svježoj se tvari količina željeza kretala u rasponu od 0,21 do 0,40 mg Fe/100 g, a kalcija od 21 do 42 mg Ca/100 g. Općenito je najveći postotak suhe tvari utvrđen u plodovima mandarina s tržnice (8,7 %), najveća količina željeza u suhoj tvari mandarina iz trgovačkih lanaca (25,6 mg Fe/kg) i najveći postotak kalcija u suhoj tvari također u mandarinama iz trgovačkih lanaca (0,27 %). Konzumacijom 100 g mandarina iz trgovačkih lanaca može se podmiriti 4,29 % dnevnih potreba za kalcijem i 2,36 % za željezom, s tržnicom 3,38 % za kalcijem i 1,57 % za željezom, a konzumacijom 100 g mandarina iz trgovina ekološkim proizvodima može se podmiriti 3,34 % dnevnih potreba za kalcijem i 1,86 % za željezom.

Ključne riječi: agrumi, hraniva, makroelementi, mikroelementi, minerali

Summary

Of the master's thesis – student **Tea Stanišak**, entitled

IRON AND CALCIUM STATUS IN MANDARIN ON THE MARKET IN THE CITY OF ZAGREB

Mandarin is a plant species that belongs to the group of winter seasonal fruits. Due to its high content of minerals and vitamin C, it is a highly valued and sought-after fruit among customers. However, at the time of purchase, consumers do not have complete information about the exact mineral composition of mandarins, which would give them a better insight into the quality of the product itself. This research was conducted in the Zagreb market to determine the iron and calcium content of mandarins and compare the results with the sales channels. Sampling of mandarins was performed at 9 points of sale in the city of Zagreb: 3 markets, 3 retail chains and 3 organic products shops. A decomposed sample was obtained by digestion with HNO_3 and HClO_4 , from which calcium and iron were determined by atomic absorption spectrometry. The percentage of dry matter in the mandarin samples ranged from 7.4 to 9.33%. The iron content of the mandarin dry matter ranged from 15.8 to 29.3 mg Fe/kg, and the calcium content ranged from 0.20 to 0.31 % Ca. In the fresh matter, the iron content ranged from 0.21 to 0.40 mg Fe/100 g, and the calcium content ranged from 21 to 42 mg Ca/100 g. In general, the highest percentage of dry matter was found in mandarin fruits from the market (8.7%), the highest iron content in the dry matter of mandarins from retail chains (25.6 mg Fe/kg), and the highest calcium content in the dry matter was also found in mandarins from retail chains (0.27%). Consumption of 100 g of mandarins from retail chains can cover 4.29% of the daily requirement of calcium and 2.36% of iron, from markets 3.38% of calcium and 1.57% of iron, and consumption of 100 g of mandarins from organic products shops can cover 3.34% of the daily requirement of calcium and 1.86% of iron.

Keywords: citrus fruits, nutrients, macroelements, microelements, minerals

1. Uvod

Mandarina (*Citrus reticulata*) je zimzelena biljka porodice rutvica (*Reticulata*), a pripada rodu *Citrus*. Osjetljiva je na hladnoću, najbolje uspijeva u suptropskim krajevima. Vodeće zemlje u njenoj proizvodnji jesu Kina, Španjolska, Japan, Brazil, Italija, Egipat i SAD (web 1). U mediteranskom dijelu Europe uzgoj mandarina započeo je polovicom 19., a u Hrvatskoj tek početkom 20. stoljeća. Dolina rijeke Neretve svojim se ekološkim uvjetima iskazala kao najpogodnije područje Republike Hrvatske za proizvodnju mandarina, konkrentno *Unshiu* sorti. Prema Državnom zavodu za statistiku, u Hrvatskoj je njena ukupna proizvodnja 2019. godine iznosila 52.106 tona (web 2). Tako je mandarina jedina voćna vrsta koja podmiruje potražnju ne samo domaćeg tržišta, već ostaju i dovoljne količine za njen izvoz (Kaleb, 2014.). Željezo (*Ferrum, Fe*) je kemijski element koji pripada skupini teških metala, a u ishrani se bilja smatra mikroelementom. U prirodi je vrlo rasprostranjen, no zbog lakog spajanja s kisikom, sumporom i drugim nemetalima, u elementarnom se stanju rijetko pojavljuje. Nalazi se u mnogim oksidima (magnetit, hematit i maghemit), hidroksidima (limonit do 63 % Fe), željezovom karbonatu (siderit), sulfidima (pirit, markazit i pirhotit), Fe i Mg silikatima (olivini, pirokseni, amfiboli, biotiti, almandin) (Čoga i Slunjski, 2018.). Tako je njegova prisutnost utvrđena u metalnim meteoritima, na Mjesecu, Suncu te se pretpostavlja da je i najdublja unutrašnjost Zemlje također građena od željeza. Njegova je važnost bila prepoznata od davnina, čitavo povijesno razdoblje dobilo je ime po željezu. Željezne slitine, u prvom redu čelik, najvažniji su tehnički materijali poznati čovjeku. Služe u izgradnji raznih strojeva, građevina, prijevoznih sredstva, mostova, ali i manjih predmeta koji olakšavaju aktivnosti svakodnevice. S biološkog aspekta, željezo spada u elemente neophodne za život. Prisutan je u svim stanicama, a kao sastavni dio hemoglobina sudjeluje u procesima disanja. Poznato je kako njegov nedostatak u ljudskom organizmu može dovesti do anemije, pa je konzumacija željezom bogatih namirnica jedna od preventivnih metoda u sprječavanju spomenute bolesti. Pored toga, osmišljeni su i razni lijekovi, pripravci bazirani na željezu koji podižu njegovu koncentraciju u krvi te sprječavaju slabokrvnost (Tkalc, 1997.). U biljkama i tlu željezo se pojavljuje u dva ionska oblika, dvovalentnom (Fe^{2+}) i trovalentnom (Fe^{3+}) kationu, ili kao sastavni dio različitih spojeva. Sastavni je dio mnogih enzima, a svojom promjenom valencije omogućuje prijenos elektrona. Željezo je neophodno za brojne fiziološko – biokemijske procese u biljci poput sinteze klorofila, redukcije nitrata i sulfata te asimilacije dušika (Vukadinović, 2011.).

Kalcij (*Calcium, Ca*) je zemnoalkalijski metal koji se u prirodi zbog svoje velike reaktivnosti nalazi isključivo vezan u spojevima. Peti je element po rasprostranjenosti i čini 3,6% zemljine kore. Sastavni je dio vulkanskih stijena, silikatnih meteorita, Mjesečevih stijena te Sunčeve atmosfere (Piljac, 1997.), a u tlu se oslobađa razgradnjom minerala silicija i sekundarnih minerala poput kalcita i dolomita. Budući da njegovi ioni zauzimaju oko 80% adsorpcijskog kompleksa (Vukadinović i Lončarić, 1998.), kalcij ima veliku važnost u regulaciji pH tla (Škvorc i sur., 2014.). Nizak sadržaj kalcija u tlu prouzročit će njegovo zakiseljavanje. Time se posljedično povećava koncentracija toksičnih metala koji biljci onemogućuju usvajanje hraniwa

(Kastori, 1983.). Kalcij uvelike utječe i na strukturu tla. Povezujući humusne tvari i čestice tla u strukturne aggregate, poboljšava vodozračni režim, oksido-reduksijske procese u tlu te njegovu biogenost (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Kalcij također potiče i razgradnju organske tvari što dovodi do oslobođanja biljci potrebnih hraniva (Znaor, 1996.). Biljka kalcij usvaja u ionskom Ca^{2+} , obliku (Petek, 2009.), a njegova količina u suhoj tvari biljke iznosi oko 0,5% (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Njegova je uloga u rastu i razvoju biljke od iznimne važnosti. Kalcij se nalazi u brojnim staničnim organelama poput mitohondrija, kloroplasta i ribosoma, sudjeluje u građi kalcijevog pektinata, fitinske soli, kristalnih tijela, oksalata i kalcita te kalcijevog fosfatnog pufera (Jug, 2016.). Osim što je zaslužan za izgradnju kompleksnih spojeva, značajan je i za opskrbu biljke drugim elementima. Sudjeluje i u raznim fiziološkim procesima biljke: smanjuje hidratiziranost protoplazme, povećava joj viskozitet i stabilizira protoplazmatske komponente (Vukadinović i Lončarić, 1998.). U ljudskom je organizmu kalcij najzastupljeniji mineral. Najvećim se dijelom nalazi u strukturi kostiju i zubi (Beto, 2015.), a pored toga sudjeluje u brojnim biokemijskim procesima poput kontrakcije mišića, zgrušavanja krvi, stanične signalizacije i kontrole krvnog tlaka. Iako se najveća potreba za kalcijem javlja u razdoblju puberteta, trudnoće, laktacije i staroj životnoj dobi, njegov je unos bitan tijekom cijelog života (Piste i sur., 2012.).

Unos vitaminima i mineralima bogatih namirnica od iznimne je važnosti u izgradnji imuniteta i očuvanju ljudskoga zdravlja. Konzumacija mandarine, jedne od omiljenih i najtraženijih voćnih vrsta u jesenskim i zimskim mjesecima, važna je u borbi protiv raznih bolesti koje nastupaju u tom periodu. Na tržištu je prisutna velika ponuda mandarina iz različitih uzgojnih sustava, međutim ne postoje informacije o njenom mineralnom sastavu. Kada bi se na deklaraciji uveo i podatak o točno utvrđenoj količini minerala u mandarini, potrošači bi imali jasniji uvid u kvalitetu proizvoda što bi im omogućilo usporedbu cijene i kvalitete te naposlijetku olakšalo donošenje odluke o odabiru najpoželjnijeg proizvoda.

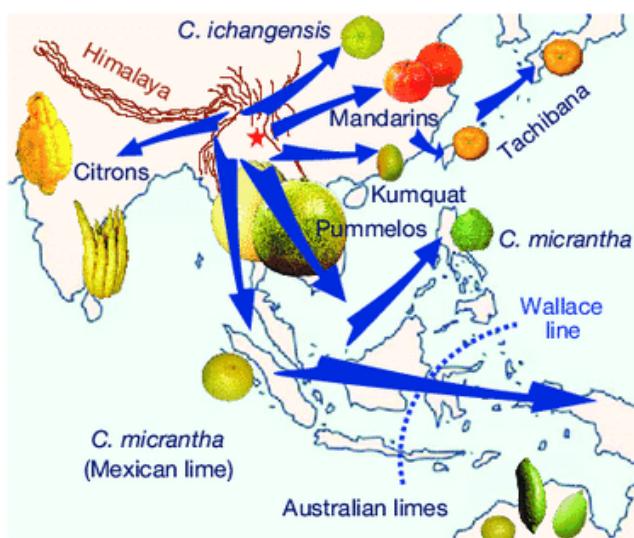
1.1. Cilj rada

Cilj ovog diplomskog rada je utvrditi količinu željeza i kalcija u mandarinama ponuđenim potrošačima grada Zagreba koje su uzgajane različitim sustavima proizvodnje, a dobivene rezultate usporediti s drugim istraživanjima.

2. Pregled literature

2.1. Mandarina

Mandarina (*Citrus reticulata*) je trajnozelena biljka koja pripada porodici rutvica (*Reticulata*), a rodu *Citrus* (Marković, 2005). S ciljem utvrđivanja porijekla mandarine i ostalih voćnih vrsta roda *Citrus*, Wu i sur. (2018) proveli su istraživanje bazirano na genomskim, filogenetskim i biogeografskim analizama 60 različitih sorata agruma i srodnih primki. Došli su do zaključka da je njihovo izvorno stanište jugoistočno podnože Himalaja, u regijama koje uključuju istočno područje Assama, sjevernog Mjanmara i zapadnog Yunnana (slika 1). Najstariji citat koji se odnosi na agrume nalazi se u kineskoj knjizi "Yu Gong" napisanoj prije 4000 godina. Da je mandarina od davnina, zajedno s ostalim agrumima, uistinu cijenjena voćna vrsta, potvrđuje i podatak iz iste knjige kako je za vrijeme vladavine cara Da-Yua uspostavljen danak u obliku dviju vrsta agruma: pretpostavlja se da je riječ o mandarinama i pomelu (Inglese i Sortino, 2019).



Slika 1. Podrijetlo citrusa i njihova početna migracija
(Wu i sur., 2018)

Na njihovo su daljnje širenje svijetom najveći utjecaj imali ratni pohodi, istraživačke ekspedicije i trgovina. Tako je Grčka prva europska država koja se 330. g. p. n. e. upoznala s kulturom agruma, dok su na područje Dubrovnika i Dalmacije uvedeni tek u 15. stoljeću (Kaleb, 2014). Komercijalni je uzgoj mandarine u Hrvatskoj započeo 1933. godine u dolini rijeke Neretve, uvođenjem japanskih *Unshiu* sorti (Černi i sur., 2020). Danas je to područje koje se proteže na oko 2.500 ha s oko 2,5 milijuna zasađenih stabala na kojima se u najboljim godinama ubere oko 50.000 tona, odnosno 90% hrvatskih mandarina (Kaleb, 2014).

2.1.1. Morfološke značajke

Mandarina je zimzelena biljka koja naraste 2 do 3 metara visine. Od ostalih se agruma razlikuje po užim, duguljastim te kopljasto-kožastim listovima vrlo ugodnog mirisa. Sitni su, bijeli i mirisni cvjetovi sačinjeni od pet latica. Dvospolni su, rastu pojedinačno ili u grozdovima te cvatu rano u proljeće (Ferenčić i sur., 2016).

Plod sazrijeva rano u jesen, a sastoji se od mesnatog dijela (mezokarpa) i kore (perikarpa), a ovisno o sorti može biti narančaste ili crvene boje. Mezokarp predstavlja mesnata boba (hisperidij) koja je podijeljena na 9 do 14 kriški te zauzima najveći dio, do 70% mandarine. Osvježavajućeg je, sočnog i slatko-kiselog okusa čija odstupanja ovise o specifičnim mikroklimatskim uvjetima te odnosu šećera i kiselina (TSS/TA) u plodu (Crnomarković i Kiridžija, 2014). Širina ploda veća je od njegove visine što dovodi do okruglo spljoštenog oblika. Između ploda i kore isprepliću se bijele mrežaste niti zbog kojih je naposlijetku mandarina i smještена u porodicu rutvica (Reticulata) (Ferenčić i sur., 2016).

Elastična i tanka kora čvrsto je priljubljena uz mesnati dio mandarine. Sastoji od dva dijela: vanjskog (flavedo - sjajne boje) i unutarnjeg (albedo - spužvaste strukture i bijele boje). U flavedu su smještene uljne žljezde koje sadrže eterična ulja. Prilikom guljenja ili bilo kakvog mehaničkog oštećenja kore dolazi do njihovog intenzivnog isparavanja što je uzrok prepoznatljivom mirisu mandarine (Skendrović i sur., 2016). Boja kore mijenja se ovisno o stupnju zrelosti ploda. Tako je na početku zriobe kora svijetlo-zelene boje, dok u punoj zrelosti poprima karakterističnu narančastu boju (Crnomarković i Kiridžija, 2014).

2.1.2. Ekološki uvjeti pogodni za uzgoj mandarine

Prinos i kvaliteta mandarine ovise o mnogim čimbenicima, uključujući klimatske uvjete (temperaturu, svjetlost, relativnu vlažnost zraka, oborine i vjetar), tip tla te antropološki pristup njenog uzgoja. Po pitanju temperature, posebna se pažnja treba usmjeriti na njene niske vrijednosti koje su jedan od glavnih ograničavajućih faktora normalnog rasta i razvoja mandarine. Slijedom toga, ukoliko se vrijednost temperature spusti na -4,5 do -6 °C, može doći do oštećenja lišća i jednogodišnjih izboja, a ako prijeđe vrijednost od -10 °C, stradava i čitavo stablo (Krpina i sur., 2004). Uz niske temperature, problem predstavljaju i snažni sjeverni vjetrovi. Kako bi se spriječila defolijacija stabla preporuča se poduzimanje sljedećih agrotehničkih mjera: zagrtanje ili omotavanje cijelih stabala, podizanje prirodnih vjetrobrana (najčešće od čempresa i maslina sorte Cimpresino) te umjetnih vjetrobrana od trstike, mreža i sličnih materijala (Štambuk, 2006). Sukladno tome, uzgoju mandarina najviše odgovara suptropska klima koja, kako na sjevernoj tako i na južnoj hemisferi, obuhvaća područje od otprilike 25° do 40° geografske širine. Tu stavku potvrđuje i istraživanje Davisa (2002) koji je, usporedivši uzgoj mandarina u različitim dijelovima svijeta, utvrdio najveći prinos i najbolju

kvalitetu plodova mandarine uzgajanim u pravo u regijama suptropske klime, osobito onih mediteranskoga područja.

Visoke temperature zraka ne predstavljaju toliku opasnost, međutim, obično donose nisku relativnu vlažnost zraka koja može nepovoljno utjecati na mandarinu. Ako se relativna vлага zraka spusti ispod 50%, što se događa uslijed temperatura viših od 30 °C, može doći do poremećaja fizioloških funkcija kulture uslijed čega opadaju zametnuti plodovi te dolazi do značajnog smanjenja uroda. Količina vode također može biti ograničavajući čimbenik u uzgoju mandarine. Posebna pažnja treba obratiti u vegetacijskom periodu od svibnja do listopada kada je biljka najosjetljivija i zahtjeva 3 000 – 5 000 litara vode za jedan hektar nasada. Ukoliko količina oborina ne zadovoljava potrebnu količinu vode, započinje se s navodnjavanjem čija kvaliteta vode ne smije imati pH vrijednost veću od 8, ukupnu količinu soli veću od 700 mg/l, količinu klora veću od 150 do 200 mg/l te količinu bora koja ne smije prelaziti 0,5 ppm (Krpina i sur., 2004). Nadalje, svjetlost ima značajnu ulogu u dozrijevanju plodova mandarine te njihovom sadržaju šećera, što utječe i na krajnju kvalitetu proizvoda (Lado i sur., 2019). Plodovi koji se nalaze unutar krošnje stabla mandarine, slabijeg su intenziteta obojenja od onih koji se nalaze na vanjskim rubovima krošnje izloženi većem intenzitetu osvjetljenja. Tako plodovi izloženiji Sunčevoj svjetlosti sadrže i veću koncentraciju šećera nego li oni zasjenjeni (Alquézar i sur., 2008).

Mandarina zahtijeva srednje propusna tla neutralne reakcije u rasponu vrijednosti od 6,5 do 7,5 (Gluhić, 2006) te dovoljno duboka za razvoj korjenova sustava i stvaranje pričuva vode (Krpina i sur., 2004). Može se uzgajati na svim tipovima tala, osim u slučaju ako su osobito glinasta ili glinasto-ilovasta (Krpina i sur., 2004). Idealan mehanički sastav tla za uzgoj mandarine trebao bi sadržavati 10-15% gline, 15-20% praha, 40-60% pjeska i 5-15% ukupnih karbonata, a količina organske tvari trebala bi iznositi oko 2%. Mandarine su često osjetljive na nedostatak magnezija i željeza, dok su vrlo osjetljive na veću količinu klora i natrija u tlu (Gluhić, 2006). Zaslanjenost tla jedan je od najvećih problema s kojim se suočavaju hrvatski proizvođači mandarine. Dolina rijeke Neretve nalazi se u neposrednoj blizini mora i okršenih vapnenačkih stijena zbog čega posljedično dolazi do povremeno ili trajno zaslanjenih izvora vode. Kapilarnim podizanjem zaslanjena podzemna voda može dospjeti do rizosfernog i površinskoga sloja tla, a često uzgajivači tu istu vodu koriste i za navodnjavanje nasada (Bogunović i sur., 2018). Zbog visokih koncentracija klora i natrija dolazi do strukturnih promjena tla, a pojava pokorice i alkalizacija tla jedni su od pokazatelja smanjenja njegove plodnosti i uporabne vrijednosti. Osim što prinosi zbog tog mogu biti smanjeni za više od 50%, brojna su znanstvena istraživanja pokazala da u zaslanjenim uvjetima biljka može pojačano primati i akumulirati određene elemente koji su štetni za ljudsko zdravlje (Romić i sur., 2018).

2.1.3. Hranjiva i zdravstvena vrijednost mandarina

Povećana svijest potrošača o važnosti konzumacije visokokvalitetnih namirnica s godinama sve više raste. Vitamini, minerali, prirodni pigmenti i enzimi antioksidativne su tvari koje blokiraju štetno djelovanje slobodnih radikala i usporavaju napredovanje mnogih kroničnih bolesti (Sande i sur., 2018). Plodovi mandarina svrstavaju se u važnije hranjive namirnice. Mogu se konzumirati u svježem stanju ili preraditi u visokovrijedne prehrambene proizvode (Ferenčić i sur., 2016) koji su bogati vitaminima, karotenoidima i fenolnim spojevima, kao i šećerom, pektinom, mineralima i ostalim organskim spojevima (Ye i sur., 2011). Czech i sur. (2019) proveli su istraživanje sa ciljem utvrđivanja sadržaja mikro i makroelemenata koncentriranih u pulpi te čitavom plodu različitih agruma. Ustanovili su da svježa pulpa mandarine sadrži: 133 mg K/100 g, 1,11 mg Na/100 g, 24,9 mg Ca/100 g, 18,7 mg P/100 g, 10,4 mg Mg/100 g, 0,24 mg Fe/100 g, 0,23 mg Zn/100 g, 0,04 mg Cu/100 g i 0,02 mg Mn/100 g, a cijeli plod: 133 mg K/100 g, 1,19 mg Na/100 g, 30,01 mg Ca/100g, 17,9 mg P/100 g, 11,1 mg Mg/100 g, 0,29 mg Fe/100 g, 0,26 mg Zn/100 g, 0,04 mg Cu/100 g i 0,07 mg Mn/100 g. Slično su istraživanje proveli Boundries i sur. (2012) kojima je cilj bio istaknuti nutritivna svojstva pulpe mandarine te odrediti sadržaj minerala, razinu bioaktivnih spojeva te njihovo antioksidativno djelovanje. Utvrđili da suha tvar liofilizirane pulpe mandarine sadrži 1,8 mg Na/g, 4,27 mg K/g, 1,07 mg Mg/g, 0,39 mg Ca/g, 2,07 mg Fe/g, 0,05 mg Mn/g, 0,04 mg Cu/g te 0,34 mg Zn/g. Pérez-López i sur. (2007) u svojem su istraživanju usporedili rezultate mineralnog sastava soka mandarina uzgojenih organskim načinom gospodarenja sa sokom mandarinama konvencionalnog uzgoja. U soku mandarina organskog uzgoja ustanovljeno je 43,80 mg Ca/L, 133 mg Mg/L, 1584 mg K/L, 6,54 mg Na/L, 0,58 mg Fe/L, 0,35 mg Cu/L, 0,16 mg Mn/L te 0,44 mg Zn/L, dok je sok mandarina uzgojenih konvencionalnim načinom gospodarenja sadržavao zamjetno manju koncentraciju makro i mikroelemenata: 39,80 mg Ca/L, 120,0 mg Mg7L, 1416 mg K/L, 4,42 mg Na/L, 0,48 mg Fe/L, 0,23 mg Cu/L, 0,12 mg Mn7L te 0,27 mg Zn/L. Baghurst (2003) u svojoj knjizi "The Health Benefits of Citrus Fruits" navodi kako se u 100 g svježe mandarine nalazi 26 mg Ca/100g, 0,30 mg Fe/100g, 11,0 mg Mg/100g, 18 mg P/100g, 141 mg K/100g, 1 mg Na/100g, 0,10 mg Zn/100g, 0,03 mg Cu/100g, 0,03 mg Mn/100g te 0,50 mg Se/100g. Prema Smolinu i Grosvenoru (2003) unosom otprilike 4 mandarine mogu se podmiriti preporučene dnevne doze vitamina A i C za muškarce i za žene. Udio vitamina C u 100 grama sviježeg mesnatog dijela mandarine iznosi 26,7 mg (Ferenčić i sur., 2016). Vitamin C od velike je važnosti za zdravlje ljudskog organizma. Sudjeluje u proizvodnji kolagena, obnavlja tkivo, jača i održava kosti i zube, sintetizira neurotransmitere, sprječava štetne učinke slobodnih radikala te napislijetu jača imunitet (Yussif, 2018). Mandarina sadrži i visoku koncentraciju karotenoida β -criptoksantina, odgovornog za narančastu boju zrelih mandarina. U organizmu se β -criptoksantin može konvertirati u vitamin A koji ima esencijalnu važnost za normalan rast i razvoj, funkciju imunološkog sustava, vid i k tome djeluje antioksidativno (Putnik i sur., 2017). U antioksidanse ubrajamo i grupu spojeva flavonoida kojih je u mandarini šezdesetak. Njihova je najveća koncentracija u bijelom dijelu kore (albedu). Osim značajnog antioksidativnog djelovanja, flavonoidi, osobito nobiliten,

neposredno utječu i na sniženje nakupljanja masti u jetri, smanjenje upalnih procesa te pomaže u prevenciji srčanih bolesti. Osim nobilitena vrlo zastupljen flavonoid u kori mandarina je hisperidin (flavanon) čija se učinkovitost najbolje iskazala u liječenju hemoroida i proširenih vena (Ferenčić i sur., 2016). Britanska studija iz 2007. utvrdila je da salvestrol Q40, koji pripada fitoaleksinima, može uzrokovati samouništenje stanice raka (*in vitro*). Preliminarni su rezultati pokazali da konzumacija mandarina pacijentima s karcinomom pomaže u liječenju navedene bolesti (Tan i sur., 2007). Mandarine sadrže i veći udio folata, željeza, kalija i magnezija. Izvor su dijetalnih vlakana koja pojačavaju osjećaj sitosti. Prosječno sadrže 1,8 g vlakana na 100 g jestivog dijela ploda (Ferenčić i sur., 2016).

2.2. Željezo

Željezo (*Ferrum*, Fe) je teški metal koji se nalazi u VIII. skupini periodnog sustava elemenata s atomskim brojem 26 i relativnom atomskom masom 55,847 (web 3). Glavni je litofilni element, četvrti po učestalosti u Zemljinoj kori, no zbog lako spajanja s kisikom i sumporom, rijetko se nalazi u elementarnom stanju. Dolazi u spojevima s drugim prijelaznim elementima kao što su Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu i Zn. Nalazi se u mnogim oksidima (magnetit, hematit i maghemit), hidroksidima (limonit do 63 % Fe), željezovom karbonatu (siderit), sulfidima (pirit, markazit i pirhotit), Fe i Mg silikatima (olivini, pirokseni, amfiboli, biotiti, almandin) (Čoga i Slunjski, 2018). Spektralnom je analizom ustanovljena njegova prisutnost na Suncu, površini Mjeseca, u željeznim i stjenovitim meteoritima te različitim zvijezdama. U građi Zemljine kore željezo je najzastupljeniji metal, a pretpostavlja se da je i Zemljina jezgra s promjerom od 7000 km pretežito građena od željeza, što bi ga činilo najobilnijim kemijskim elementom na Zemlji. Sastavni je dio 400 minerala, a svojim prelascima u različita oksidativno-reduksijska stanja uvelike utječe i na zemljino obojenje (Tkalčec, 1997).

2.2.1. Željezo u tlu

Željezo u tlu potječe iz mnogobrojnih primarnih i sekundarnih minerala, a može biti u otopljenom, zamjenjivom i nezamjenjivom obliku. Raspadanjem primarnih, oslobađa se željezo koje u kiselim tlima iznova gradi sekundarne minerale (Vukadinović, 2007). Najčešće se pojavljuje u sklopu feromagnezijevih silikatnih minerala te željezovih oksida i hidroksida koje bilka u takvim oblicima ne može usvojiti (Schulte, 2004). Rezerve željeza u tlu najvećim su dijelom anorganske prirode, a ovisno o matičnom supstratu iz kojeg je tlo nastalo, ukupna količina željeza varira između 0,5 i 4,0 % (prosječno 3,2 %). Količina adsorbiranog željeza i željeza u otopini tla u najvećoj mjeri ovisi o pH vrijednosti tla. Što je tlo kiselije, veća je koncentracija željezovih iona u njegovoj otopini. Budući da je željezo u kiselim tlima dobre pokretljivosti, u takvim uvjetima prijeti opasnost njegova ispiranja iz oraničnog u dublje slojeve

tla gdje se ono taloži i formira slabo propustan do nepropustan sloj tla. Na topljivost i pristupačnost željeza utječe i fizikalna svojstva tla te oksido-reduksijski procesi. U kiselim tlima i reduksijskim uvjetima prevladava fero oblik željeza (Fe^{2+}), a u tlima s višom pH vrijednošću i većom količinom kisika dominantan je feri oblik željeza (Fe^{3+}). U usporedbi sa feri oblikom željeza, fero spojevi su bolje topljni i biljkama pristupačniji. Željezo se na adsorpcijskom kompleksu tla veže u zamjenjivom obliku kao Fe^{2+} , dok je Fe^{3+} vrlo čvrsto vezan (Čoga i Slunjski, 2018). Količina je topivog i biljci pristupačnog željeza, u usporedbi s količinom ukupnog željeza u tlu, vrlo niska. U zbijenim, slabo prozračnim tlima, odnos između fero i feri oblika željeza predstavlja vrlo važan parametar za procjenu pogodnosti tla za rast biljaka. U takvim uvjetima dominantan je proces redukcije pri kojem se različiti oblici željezovih oksida reduciraju u Fe^{2+} oblik te dodatno povisuju pH vrijednost. Suprotan slučaj je povećana aeracija tla kada dvovalentni željezovi ioni prelaze u trovalentni oblik te smanjuju pH vrijednost tla (Gluhić, 2013). U tlima gdje prevladavaju reduksijski procesi i željezo prelazi u dvovalentni oblik, pojavljuje se zelenkasta, sivoplava boja i za sobom ostavlja karakterističan "mramorni" izgled tla (slika 2), a crvena i sve nijanse od žute do narančaste boje potječu od oksida trovalentnog željeza (slika 3), bezvodnog ili do određenog stupnja hidratiziranog ($Fe_2O_3 \times nH_2O$) (Sraka, 2013). Problemi nedostatka željeza javljaju se na oko 30 % svjetskih obradivih površina (Mori, 1999). Nedostatak željeza javlja se na karbonatnim i jako humoznim tlima, tlima jako kisele reakcije te uslijed antagonizma s manganom (Čoga i sur., 2010). Karbonatna tla često sadrže veće količine ukupnog željeza od kojih su vrlo male u biljci pristupačnom obliku. Razlog tomu je što na tlima s visokom pH vrijednošću dolazi do intenzivne tvorbe željezovih slabotopivih spojeva, što je i glavni razlog slabe opskrbljenoštosti biljke željezom na karbonatnim tlima. Za svaki jedinični porast pH, topljivost Fe^{3+} se smanjuje za 1000 puta (Patra i sur., 2021). Topivost željezovih spojeva najniža je pri pH vrijednosti tla od 7,4-8,5 (Gluhić, 2013).



Slika 2. Pseudoglej- "mramorni" izgled tla uzrokovani dvovalentnim ionom željeza (Fe^{2+})
izvor: Vukadinović,
<https://cdn.agrokub.com/upload/documents/hidromorfna-tla.pdf>



Slika 3. Eutrični kabisol- narančasta do crvena boja tla uzrokovana trovalentnim ionom željeza (Fe^{3+})
Izvor: Vukadinović,
http://pedologija.com.hr/Literatura/Pedogenеза/Automorfna_III.pdf

2.2.2. Željezo u biljci

Željezo je jedno od 16 esencijalnih biljnih hraniva, a zajedno s borom (B), bakrom (Cu), manganom (Mn), molibdenom (Mo), cinkom (Zn) i klorom (Cl) pripada skupini mikroelemenata (Gluhić, 2013). Biljke usvajaju željezo kao ione Fe^{2+} , Fe^{3+} ili u obliku kelata pri čemu treba izabrati odgovarajući kelatni oblik s obzirom na pH reakciju tla (Vukadinović, 2011). Iako je četvrti najzastupljeniji element litosfere, njegova je bioraspoloživost u aerobnom i neutralnom do alkalnom pH okruženju ograničena (Rout, 2015). Za normalan rast i razvoj biljke potrebno je priližno 10^{-4} do $10^{-8} M$ Fe^{3+} , dok je pri pH 7 u otopini tla prisutno samo $10^{-7} M$. Međutim, biljke su mijenjajući redoks potencijal i koncentraciju helatizirajućih tvari u rizosferi, razvile dva fiziološki različita mehanizma kojima utječu na dostupnost i usvajanje željeza iz alkalnih tala (Mori, 1999). Strategija I temelji se na redukciji željeza. Bijka pomoću AHA H^+ -ATPaza, smještenih u epidermi korijena, izlučuje protone vodika (H^+) i reducirajuće ili helirajuće tvari, povećava kapacitet redukcije Fe^{3+} na površini korijena te broj i aktivnost željeznih transportera u plazma membranskim stanicama korijena. Tako dolazi do snižavanja pH vrijednosti tla, a željezo postaje topljivo i pristupačno za usvajanje (Morrissey i Guerinot, 2009). Strategija II temelji se na izlučivanju visokih koncentracija helatizirajućih tvari iz fitosiderofora koje imaju sposobnosti helatizacije Fe^{3+} u Fe^{3+} -fitosideroforne komplekse. Na taj se način, uz specifične membranske transportere, željezo prenosi preko membrane bez njegove redukcije (Marschner i sur., 2008). S druge strane, kada je pH rizosfere nižih

vrijednosti (4,5-5,5), feri željezo (Fe^{3+}) oslobađa se od oksida i postaje dostupnijim za usvajanje (Morrissey i Guerinot, 2009). U procesu usvajanja željeza iz tla često se javlja problem kompeticije s ostalim kationima, kao što su Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} te K^+ . Teški metali poput Cu i Zn, čine naročito izražene probleme jer se vrlo lako izmjenjuju s željezovim ionom u organskim Fe-kompleksima (Gluhić, 2013). Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju: Cu > Ni > Co > Zn > Cr > Mn, a kod viših pH vrijednosti smetaju Ca^{2+} i fosfati. Koncentracija željeza u suhoj tvari biljaka najčešće je unutar granice 50 i 1000 ppm. U biljkama je u stromi kloroplasta oko 80% željeza vezano za proteine i kao zaliha u obliku fitoferitina, a 9-19% željeza u listu vezano je kao hem-Fe ili Fe-S proteini. Njegova je pokretljivost u biljkama osrednja do loša budući da je 80-90% željeza čvrsto vezano na hidroksikarbonske kiseline, fenole, tiole, polisaharide i aminokiseline, ali prenoseći energetski bogate molekule, ima vrlo važnu ulogu u metabolizmu biljke (Patra i sur., 2021). Željezo sudjeluje u radu različitih enzima (katalaza, peroksidaza, citokromoksidaza, razni citokrom enzimi i dr.) koji sudjeluju u transferu energije, redukciji nitrata, fiksaciji dušika i formiranju lignina. Iako samo oko 0,1% od ukupnog željeza, sastavni je dio i molekule klorofila te je neophodno za njenu sintezu (Gluhić, 2013). Kako biljke snažno kontroliraju homeostazu željeza, reagiraju na njegov nedostatak, ali i preveliku koncentraciju. Kritična koncentracija željeza u lišću kreće se od 50 do 150 mg Fe kg^{-1} suhe tvari (ST) (Marschner, 1995). Nedostatak željeza najčešće rezultira klorozom - bolesnim stanjem biljke koje se očituje u žućkasto-zelenkastoj boji listova i drugih zelenih organa (web 4). Simptomi su vidljivi u obliku međužilnog žućenja mladog lišća, dok žile zadržavaju zelenu boju (Mengel i sur., 2006). Zatim dolazi do pojave rubne i interkostalne nekroze i opadanja lišća (Vukadinović, 2011). Međutim, klorozu se rijetko javlja kao stvarni nedostatak željeza. Biljke svojim biološkim prinosom iznesu oko 300-1.500 Fe g/ha te, iako u tlu ima dosta željeza, često zbog poremećaja u sustavu tlo-biljka-klima-agrotehnika dolazi do pojave željezove kloroze. To se događa najčešće kada je pH > 7,0 ili pH < 3,5 (Vukadinović, 2011). Deficit željeza utječe na promjenu omjera fosfora i željeza. Veće količine fosfata u biljci inaktiviraju funkciju željeza na način da sprječava redukciju Fe^{3+} u Fe^{2+} te dolazi do smanjenja intenziteta sinteze proteina, porasta sadržaja slobodnih aminokiselina i pada koncentracije RNK i ribozoma (Vukadinović, 2011). Na razini kloroplasta, nedostatak željeza izaziva redukciju sinteze tilakoidnih membrana i smanjenje fotokemijskog kapaciteta (Spiller i Terry, 1980). Svišak željeza se rijetko događa, osim u vrlo kiselim, slabo prozračenim tlima, gdje je moguće toksično djelovanje suviška željeza. Uglavnom se radi o poplavljениm tlima s anaerobnim uvjetima gdje se Fe^{3+} ioni lako reduciraju u Fe^{2+} topljive ione (Baruah i Bharali, 2015). Kritična toksična granica za Fe je 400-1.000 ppm (prosječno 500 ppm). Toksično djelovanje željeza ogleda se u inhibiciji vegetacijskog rasta, tamnom, plavozelenom lišću i mrkoj boji korijena (Vukadinović, 2011).

2.2.3. Željezo u ljudskom organizmu

Željezo je najzastupljeniji prijelazni metal na Zemlji bitan za mnoge oblike života te, uz rijetke izuzetke, potreban svim živim bićima za opstanak. Smatra se esencijalnim jer sudjeluje u raznim staničnim, metaboličkim procesima uključujući transport kisika i elektrona, disanje, redoks procese, energetski metabolizam, DNA sintezu te regulaciju gena (Đokić i Balandžić, 2012). Međutim, željezo može stvarati slobodne radikale, stoga njegova koncentracija u organizmu mora biti strogo regulirana. Poremećaji metabolizma željeza spadaju među najčešće bolesti ljudi i obuhvaćaju njihov širok spektar s različitim kliničkim manifestacijama u rasponu od anemije do preopterećenja željezom, a moguće i do neurodegenerativnih bolesti (Briguglio i sur., 2020). Prilikom rođenja pa sve do prvih 6 mjeseci života, potrebe za željezom podmiruju se konzumacijom majčinoga mlijeka. Zatim zahtjevi za željezom postaju značajno veći te iznose oko 0,7-0,9 mg/dan. Između 1. i 6. godine, koncentracija željeza u tijelu ponovno je udvostručena. Najveća potreba za željezom očituje se tijekom adolescencije kada započinje nagli rast i razvoj organizma, te za vrijeme trajanja mjesečnice (tablica 1). Prosječna odrasla osoba u sebi sadrži oko 1-3 g željeza, a svakim se danom ljuštenjem stanica kože, površina sluznica te probavnim putem gubi oko 1 mg. Menstruacija povećava prosječni dnevni gubitak željeza na oko 2 mg/dan. Iz tog je razloga praćenje unosa željeza hranom od izuzetne važnosti, osobito za žene reproduktivne dobi te u periodu trudnoće (Abbaspour i sur., 2014).

Tablica 1. Potrebe apsorbiranog željeza prema različitim fazama života i spolu (web 5: World Health Organization, 1989.)

| godina/spol | mg/dan |
|---|--------|
| 4-12 mjeseci | 0,96 |
| 13-24 mjeseci | 0,61 |
| 2-5 godina | 0,70 |
| 6-11 godina | 1,17 |
| 12-16 godina (djevojke) | 2,02 |
| 12-16 godina (dječaci) | 1,82 |
| odrasli muškarci | 1 |
| žena u trudnoći | 1,14 |
| žene u prvom tromjesečju trudnoće | 0,8 |
| žene u drugom i trećem tromjesečju trudnoće | 6,3 |
| žene dojilje | 1,31 |
| žene u periodu mjesečnice | 2,38 |
| žene u postmenopauzi | 0,96 |

Prilikom nedostatka željeza u tijelu, organizam koristi njegove rezerve. Ukoliko dođe do prekomjerne potrošnje zaliha, inhibirano je stvaranje hemoglobina potrebnog za prijenos kisika do stanica te nastupa anemija. Simptomi nedostatka željeza jesu stalna slabost i umoran, razdražljivost, usporene kognitivne sposobnosti, smanjen imunitet, natečen i crveni jezik (glositis) te poteškoće u održavanju tjelesne temperature. Skupine koje su pod povećanim rizikom su trudnice, adolescenti, žene reproduktivne dobi, sportaši te osobe starije životne dobi. Kako bi se spriječila anemija, potrebno je konzumirati hranu bogatu vitaminom C koji poboljšava apsorpciju željeza (agrumi, rajčica, bobičasto voće, tamnozeleno lisnato povrće, krumpir (Clifford i sur., 2015). Nadalje, meso, perad, riba, jetra, jaja, mahunarke, zeleno lisnato povrće i svježe voće bogato je tzv. hem željezom koji se u organizmu 4-5 puta bolje iskorištava nego željezo iz drugih namirnica. S druge strane, kava, čaj, kakao i drugi napitci koji sadrže kofein, teobromin ili tanin otežavaju apsorpciju željeza (web 6). Međutim, prekomjerne količine željeza u tijelu mogu biti iznimno toksične za pojedinca. Problem suviška željeza u organizmu očituje se oštećenjem jetre, srca, gušterače, štitnjače i središnjeg živčanog sustava. Glavni uzrok jest prekomjerna proizvodnja reaktivnih spojeva kisika (ROS) koji sudjeluju u stvaranju hidroksilnih radikala ili vodikovog peroksida, otrovnih kancerogenih spojeva (Kohgo i sur., 2008). Ako se povišeno željezo u krvi prepozna na vrijeme, može se izlječiti prije nego što počne oštećivati vitalne organe i izazivati komplikacije u radu srca, jetre i mozga. Jedan od načina da se ukloni višak željeza jest postupkom flebotomije, jednom tjedno izvlači se 350ml krvi. Savjetuje se i prestanak uzimanja suplemenata željeza, konzumacija filtrirane vode te izbjegavanje upotrebe željeznog posuđa. Određeni čajevi, naročito zeleni čaj i čaj od ružmarina mogu smanjiti apsorpciju željeza. Biljke, kao što su maslačak i mlijeko od čička, također su učinkovite u uklanjanju viška željeza iz krvi (web 7).

2.3. Kalcij

Kalcij (Ca) je zemnoalkalijski metal srebrnkaste boje, kubične kristalne strukture, relativne atomske mase 40,078 te atomskog broja 20. Ima 25 poznatih izotopa od kojih je 5 stabilno. U prirodi se ne pojavljuje u svom elementarnom obliku već se veže s kisikom ili halogenim spojevima. S 3,64% zauzima peto mjesto po učestalosti elemenata u Zemljinoj kori (Piste i sur., 2012). Budući da je kalcij litofilni element i zajedno s aluminijem, silicijem te natrijem jedan od najznačajnijih faktora u formiranju stijena, ljudi su ga koristili od davnina (Lécuyer, 2016). Tako je vanjski pokrov poznatih piramida u Gizi u Egiptu izrađen u potpunosti od vapnenca, odnosno kalcijevog karbonata ($CaCO_3$). Nadalje, u prvom su stoljeću Rimljani pripremali beton miješanjem vapna (CaO) s vulkanskim stijenama. U 10. stoljeću nastao je materijal poznat kao pariška ili gipsana žbuka, kalcijev sulfat ($CaSO_4$) koji se u medicini koristi kao imobilizator prilikom loma kosti (Perrone i Monteiro, 2016). Prema Lécuyeru (2016) dugotrajan geokemijski ciklus kalcija svodi se na četiri vrste rezervoara: gornja kontinentalna kora, morska biomasa koja uključuje kalcificirajuće organizme, morski sedimenti te oceanska kora.

2.3.1. Kalcij u tlu

Kalcij (Ca) u tlu potječe iz primarnih minerala silicija i sekundarnih minerala kalcija poput kalcita, dolomita, gipsa, različitih kalcijevih fosfata itd. Njihovom razgradnjom dolazi do oslobađanja kalcija koji je u tlu pretežito izmjenjivo sorbiran ili iznova gradi sekundarne minerale (Vukadinović, 2011). U tlu se pojavljuje u tri oblika: u netopivim mineralima, kao izmjenjivi Ca^{2+} te kalcij u otopini (Prasad i Shivay, 2020), a najveći pristupačni dio jest u izmjenjivom Ca^{2+} obliku koji zauzima oko 80% adsorpcijskog kompleksa tla (Vukadinović i Lončarić, 1998). Njegova se važnost očituje kroz utjecaj na reakciju i održavanje strukture tla. Niske pH vrijednosti dovode do niza negativnih pojava u tlu kao što su deficit kalcija i magnezija, kvarenje strukture tla, toksičnost aluminija i/ili mangana, smanjene raspoloživosti fosfora, niska efikasnost gnojidbe dušikom, fosforom i kalijem praćena usporenim rastom i razvijkom biljaka (Škvorc i sur., 2014). Jedna od metoda povišenja reakcije tla jest agrotehnička mjera kalcizacije. Unosom različitih materijala bogatih kalcijem (živo i gašeno vapno, vapnenac, gips, dolomitno brašno itd.) smanjuje se kiselost tla te samim time poboljšavaju njegova kemijska, fizikalna i biološka svojstva (web 8). Zajedno s humusnim tvarima kalcij omogućuje povezivanje čestica tla u strukturne aggregate te na taj način povoljno utječe na vodozračni režim, oksido-reduktijske procese i povećava njegovu biogenost što pospješuje procese amonifikacije, nitrifikacije, biološke fiksacije dušika, oksidaciju sumpora itd. (Škvorc i sur., 2014). Česta je pojava i ispiranja kalcija uslijed velikih količina oborina (od 600 do 700 mm/god) pa se i tada preporuča kalcizacija tla. Kako bi se utvrdila količina materijala potrebna za provođenje kalcizacije, najčešće se koristi metoda pomoću hidrolitičke kiselosti tla gdje se za neutralizaciju za svaki $\text{cmol}^{(+)}\text{H}/\text{kg}$ primjenjuje 840 kg CaO/ha do dubine od 20 cm. Generalno, kada je pH tla veći od 5,5, kalcizacija nije potrebna. Ukoliko je pH 4,5-5,5, potreba za kalcizacijom je umjerena, a kada je reakcija tla manja od 4,5, kalcizacija je neophodna mjera popravka tla. Iako su pozitivni učinci kalcizacije neupitni, zbog njenog jakog utjecaja na svojstva tla i raspoloživost hraniva, preporuča se provoditi postupno i umjereno kako bi se izbjegle radikalne promjene ravnoteže tvorbe i razlaganja humusa (Vukadinović, 2011). Kada količina kalcija premašuje apsorpcijski kapacitet tla, slobodan se kalcij veže s drugim elementima u tlu i tvori netopljive spojeve koje biljka ne može usvojiti. Isto tako ograničava dostupnost mikro i makroelemenata neophodnih za normalan rast i razvoj biljke (web 9). Istraživanjem Reddy i sur. (2013) dokazano je da prekomjerne količine CaCO_3 ozbiljno utječu na dostupnost makronutrijenata u tlu. Sva su ispitivana tla u voćnjacima mandarina bila potencijalno dobra za njihov rast i prinos, no zbog velike količine CaCO_3 , kvaliteta i prinos mandarina su u istraživanom području bile smanjene.

2.3.2. Kalcij u biljci

Kalcij spada u esencijalne elemente biljne ishrane neophodne za procese primarne organske produkcije, a budući da ga biljka zahtjeva u količinama većim od 0.1%, svrstava se u makroelemente (web 10). Dvovalentni kation, Ca^{2+} nosi struktturnu ulogu u staničnoj stijenci i membrani, sudjeluje u važnim metaboličkim procesima, intracelularni je glasnik u citosolu, u vakuoli tvori ionske veze s organskim i anorganskim anionima te je prisutan u brojnim staničnim organelima poput kloroplasta, ribosoma, mitohondrija itd. (White i Broadley, 2003). Biljka usvaja kalcij u obliku dvovalentnog iona, a njegova količina iznosi oko 0,5% u suhoj tvari biljke. Pristupačnost kalcijevih dvovalentnih iona ovisi o niz faktora: o reakciji tla, zasićenosti koloida tla ionima, ukupnoj koncentraciji dostupnih Ca^{2+} , o kapacitetu izmjene kationa tla i biljke te sadržaju tvari koje stvaraju komplekse u tlu (Kamprath i Foy, 1985). Apsorpcija iz otopine započinje putem mlađih vrhova korijena i korijenovih dlačica, a količina akumuliranog Ca^{2+} ovisi o njegovoj koncentraciji u otopini i koeficijentu transpiracije usjeva. Iz tog su razloga pri usvajanju kalcija vrlo važni i vremenski uvjeti. Prilikom viših temperatura, niže relativne vlažnosti zraka, prisutnosti vjetra te povoljne vlažnosti tla dolazi i do veće transpiracije pa tako i uspona vode, odnosno kalcija (Huguet, 1977). Zatim slijedi transportacija ksilemom koja se odvija ili putem simplasta kroz citoplazmu stanica pomoću plazmodezme ili putem apoplasta kroz intercelularni prostor (El Habbasha i Ibrahim, 2015). Koncentracija kalcija veća je u lišću nego što je u korijenu, a zbog svoje se slabe pokretljivosti u biljci nakuplja u starim listovima, dok se novoformirani organi njime opskrbuju isključivo iz otopine tla (Kastori, 1983). Njegova je uloga u biljci od višestruke važnosti. Gradivni je element stanične membrane i stijenke jer ulazi u sastav kalcij-pektina te na taj način održava strukturu same stanice. Regulirajući proteinsku pumpu, sudjeluje u metabolizmu propusnosti različitih tvari i spojeva kroz membranu pa sukladno tome indirektno utječe na proces disanja i fotosinteze. Sprječava suvišno nakupljanje pojedinih elemenata koji u većim koncentracijama mogu toksično djelovati na biljku (primjerice aluminij), a pored toga smanjuje i hidratiziranost protoplazme, stabilizira njene komponente te joj povećava viskozitet (Vukadinović i Lončarić, 1998). U ishrani bilja kalcij se često naziva i prvom linijom obrane biljaka. Patogeni organizmi prodiru u stanično tkivo biljke enzimom pektinazom koji ima sposobnost otapanja pektina. Što je veći sadržaj kalcija u biljkama, to je veća koncentracija stanica koje drže pektin i otežavaju navedenom enzimu prekidanje pektinskih veza (web 11). Nedostatak se kalcija prvo zapaža na mlađom lišću kao klorozu (žućkasto-zelenasta boja), a biljka i njeno korijenje sporije i otežano rastu. U kasnijim fazama deficita kalcija pojavljuje nekroza mlađeg lišća koja se širi od vrha i rubova, a žilni sustav lista poprima tamnu boju. Pri tom često dolazi do uvijanja lišća te podlijeganja biljke zbog slabljenja staničnih stijenki (Vukadinović, 2011). Kod voćnih vrsta u nedostatku kalcija dolazi do natapanja tkiva vodom uzrokovanog raspadom plazmatske membrane što naposlijetku dovodi do smrti stanica, dehidracije te pojave tamno smeđe boje i udubljenja na površini ploda (Freitas i sur., 2017). Iako do sada neposredno djelovanje viška kalcija u biljci nije toliko istraženo, ustavljeno je da kada biljka sadrži prekomjernu količinu kalcija, otežano je usvajanje gotovo svih biogenih elemenata (Vukadinović, 2011).

2.3.3. Kalcij u ljudskom organizmu

Kalcij je jedan od najzastupljenijih minerala u organizmu čovjeka. Oko 99% kalcija u tijelu nalazi se u kostima i zubima, a 1% u krvi, mišićima i drugim mekim tkivima. Upravo taj 1% kalcija igra glavnu ulogu u našem zdravlju - djeluje u kontrakciji i opuštanju mišića, funkciranju živaca, zgrušavanju krvi, regulira krvni tlak i sudjeluje u imunološkoj obrani (web 12). Dok ukupne tjelesne zalihe iznose oko 1200 g, stanica i tjelesna tekućina sadrže 10-15 mg/100 g kalcija (Piste i sur., 2012). Apsorbira se pomoću dva prijenosna sustava: aktivnim transportom potaknutim niskom koncentracijom kalcija te pasivnom difuzijom koja se odvija prilikom više koncentracije. U prvom slučaju kalcij ulazi u stanicu u obliku iona preko pozitivnog elektrokemijskog gradijenta kada je njegova koncentracija u citoplazmi niska. Drugi se proces, pasivna difuzija, javlja prilikom viših koncentracija kalcija i odvija se između stanica, a ne kroz njih. Apsorpcija kalcija opada s povećanjem unosa, pa se tako pri vrlo niskim razinama kalcija apsorbira oko 70% kalcija, dok pri višim oko 30%. Višak se neusklađenog apsorbiranog kalcija izlučuje urinom, facesom i znojem, no većina se (97-99%) filtrira i reapsorbira u bubrežima (Habuda-Stanić i sur., 2016.) U krvi se kalcij nalazi u tri oblika, normalna razina iznosi 2,2-2,6 mmol/L. Najvećim je postotkom (50%) u slobodnom obliku, 40% kalcija vezano je za proteine, a 10% tvori komplekse sa sulfatom, fosfatom i citratom (Ott i sur., 2021). Homeostaza kalcija održava se djelovanjem hormona koji reguliraju njegov transport u crijevima, bubrežima i kostima. Tri primarna su paratiroidni hormon (PTH), dihidroksidvitamin D-3 i kalcitonin. Paratiroidne žlijezde otpuštaju PTH kao odgovor na smanjenje kalcija u krvi. Zatim PTH djeluje na bubrege kako bi povećao reapsorpciju kalcija u Henleovoj uzlaznoj petlji, distalnom zavojitom tubulu te sabirnom kanalu. Bubrezi također reagiraju na PTH tako što povećavaju lučenje vitamina D3 koji zauzvrat stimulira apsorpciju kalcija kroz crijeva. PTH djeluje i na kosti stimulirajući osteoklaste, vrstu koštanih stanica odgovornih za resorpciju kosti. Kalcitonin otpušta parafolikularne stanice štitnjače (C-stanice) kao odgovor na povećanje serumskog kalcija, a stimulirajući osteoblaste (koštane stanice koje sintetiziraju koštani matriks), potiče taloženje kalcija u kostima. Također inhibira apsorpciju kalcija u crijevima te bubrežnu reapsorpciju kalcija povećavajući njegovo izlučivanje mokraćom. Kalcij sudjeluje i u kontrakciji mišića. Funkcijom skeletnih mišića upravlja akcijski potencijal koji oslobađa kalcij pohranjen u sarkoplazmatskom retikulumu. Zatim se taj kalcij veže za tropomiozin i omogućuje interakciju miozina i aktina u sarkomeru, što naposlijetku dovodi do kontrakcije (Yu i Sharma, 2018). Unutar stanice djeluje kao „prenosilac poruka“ i omogućuje stanicama odgovarajući odgovor na hormone i neurotransmitere. Pokretanje kalcija iz unutarstaničnih organela (mitohondriji, endoplazmatski retikulum) u citosol izaziva kontrakciju, sekreciju i diferencijaciju stanice. Zato je kalcij prijeko potreban za propusnost staničnih membrana, zgrušavanje krvi, prijenos poruka između živaca, kontrakciju mišića, aktiviranje nekih enzima, a s natrijem, kalijem i magnezijem regulira krvni tlak, otkucaje srca i ravnotežu vode u tijelu. Posebnu ulogu ima vezano uz kosti gdje svakodnevno ulazi i izlazi oko 700 mg kalcija. Budući da su kosti živo tkivo, cijeli se život odvijaju procesi njihove izgradnje i razgradnje. U njima sudjeluju dvije vrste već spomenutih stanica, osteoblasti koji izgrađuju

kosti te osteoklasti koji ih razgrađuju (web 13). Kosti se ponašaju kao svojevrsna "banka" kalcija. Ukoliko prehranom ne unosimo potrebnu količinu kalcija, organizam će ga, za podmirivanje nedostatka u pojedinim dijelovima tijela, uzimati iz kostiju. U tom se slučaju gustoća kostiju postupno smanjuje te prijeti rizik razvoja osteoporoze, metaboličke bolesti koju karakterizira smanjenje koštane mase i poremećena mikroarhitektura kostiju uslijed čega kost postaje manje čvrsta i podložna prijelomima (web 14). Potrebe za kalcijem variraju ovisno o dobi i spolu (tablica 2). Pri rođenju tijelo sadrži oko 26 do 30 g kalcija. Količina tokom rasta i razvoja dosegne oko 1200 g u žena te 1400 g u muškaraca odrasle dobi. Nakon 40-e godine života oba spola gube na koštanoj masi, ali kod žena se, kao rezultat povećanja pregradnje kostiju zbog smanjene proizvodnje estrogena i gubitka kalcija na početku menopauze, značajnije smanjuje. Najbolji način za postizanje preporučenog unosa kalcija jest odgovarajućom prehranom. Namirnice najbogatije kalcijem jesu mlijeko, jogurt, sir, sardine i lisnato povrće.

(National Institutes of Health, 2022). Suvišak kalcija u organizmu također može izazvati štete. Višak se kalcija iz organizma izlučuje mokraćom pa previsoka količina kalcija kod pojedinaca može povisiti rizik nastanka ili ubrzati rast postojećih bubrežnih kamenaca. Prema nekim istraživanjima suviše slobodnog kalcija u krvotoku može otvrdnuti krvne žile i povećati rizik od srčanih oboljenja (web 15).

Tablica 2. Preporučeni dnevni unos kalcija po dobu i spolu (National Institutes of Health, 2022.)

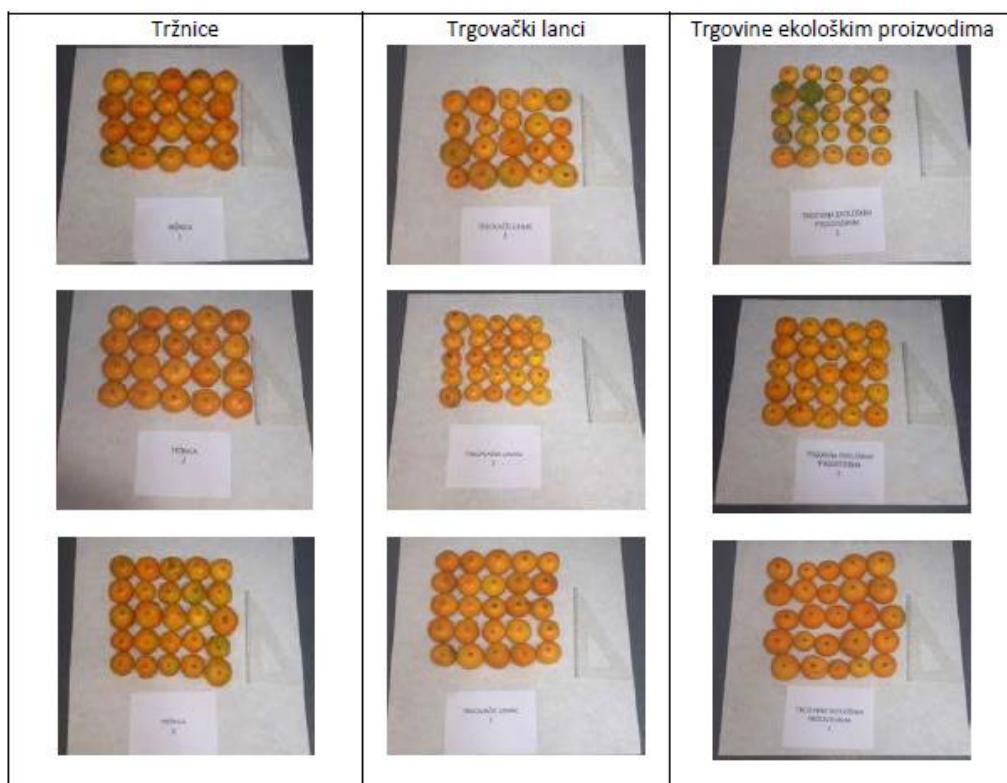
| dob | muškarci | žene | trudnice |
|--------------|-----------------|-------------|-----------------|
| 0-6 mjeseci | 200 mg | 200 mg | |
| 7-12 mjeseci | 260 mg | 260 mg | |
| 1-3 godine | 700 mg | 700 mg | |
| 4-8 godina | 1000 mg | 1000 mg | |
| 9-18 godina | 1300 mg | 1300 mg | |
| 19-50 godina | 1000 mg | 1000 mg | 1000 mg |
| 51-70 godina | 1000 mg | 1200 mg | |
| >70 godina | 1200 mg | 1200 mg | |

3. Materijali i metode

3.1. Uzorkovanje mandarine

Uzorkovanje plodova mandarina provedeno je u svrhu utvrđivanja količine željeza i kalcija. Uzorkovanje je provedeno 28. listopada 2020. godine u gradu Zagrebu. Mandarine su uzorkovane na tri tržnice (Dolac, Kvatrić i Savski most), u tri trgovaca lanca (Konzum, Diona (NTL) i Spar) i u tri trgovine ekološkim proizvodima (bio&bio, Juice Box i Grga Čvarak). Uzorci su uzimani u triplikatu (slika 4).

Dodatne informacije o načinu uzgoja uzorkovanih mandarina dobivene su ili u komunikacijskim kanalima s prodavačima ili uvidom u deklaraciju na prodajnom mjestu. Obzirom da uzorci mandarina iz trgovaca lanaca nisu imali oznaku ekološkog proizvoda, smatra se da je njihov uzgoj konvencionalan, te se stoga može pretpostaviti da su korištena mineralna gnojiva u njihovom uzgoju. U razgovorima s prodavačima na tržnici Kvatrić utvrđeno je da u uzgoju mandarina korišteno zaštitno sredstvo imazalil. Za ostala prodajna mjesta s tržnicama prodavači nisu pružili dodatne informacije vezano za uzgoj mandarina. Budući da se u trgovina ekološkim proizvodima prodaju isključivo proizvodi porijeklom iz ekološkog uzgoja s odgovarajućim eko znakom, pretpostavlja se da je gnjidba provedena gnojivima dozvoljenim za ovakav način uzgoja.



Slika 4. Prikaz kupljenih uzoraka mandarine na tržištu grada Zagreba
(Petek, 2020.)

3.2. Kemijska analiza

Kemijska analiza prosječnih uzoraka provedena je u Analitičkom laboratoriju Zavoda za ishranu bilja Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Jestivi dijelovi ploda mandarine osušeni su na 105 °C (slika 5), nakon čega su usitnjeni i homogenizirani. Nakon digestije s koncentriranom HNO₃ i HClO₄ u mikrovalnoj peći željezo i kalcij određeni su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AOAC, 2015).



Slika 5. Sušenje uzoraka mandarina (Petek, 2020.)

3.3. Obrada podataka

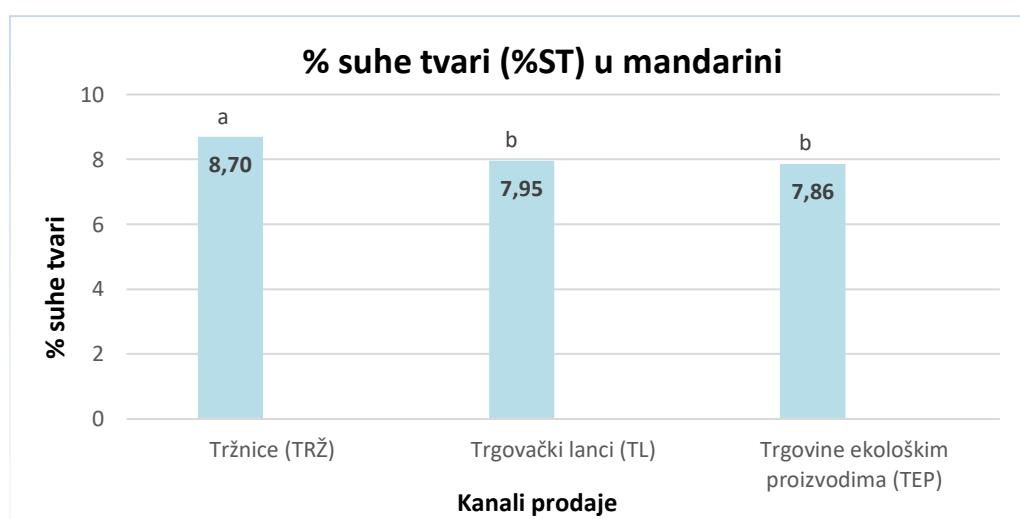
Statističku obradu podataka pratio je model analize varijance (ANOVA) pomoću programa SAS. Korišten je program SAS System for Win. ver. 9.1 (SAS Institute Inc.), a za testiranje rezultata korišten je Tukeyev test signifikantnih pragova (SAS, 2002 – 2003).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Suha tvar

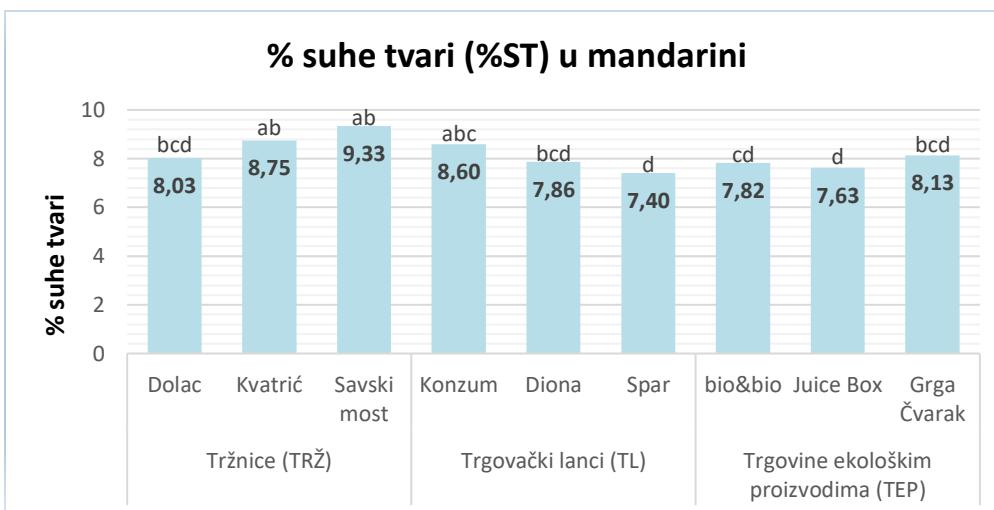
Grafikon 1. prikazuje odnos između prosječnih vrijednosti suhe tvari u analiziranim uzorcima mandarine prikupljenih s 3 različita kanala prodaje: tržnica, trgovačkih lanaca te trgovinama ekološkim proizvodima. Prosječna se vrijednost suhe tvari u uzorcima kreće u rasponu od 7,86 do 8,70 %. Statistički najveća prosječna vrijednost suhe tvari (8,70 %) utvrđena je u mandarinama kupljenim na tržnicama, dok je u uzorcima trgovačkih lanaca utvrđena vrijednost od 7,95 % te u uzorcima trgovina ekološkim proizvodima od 7,86%, što je ujedno i statistički najmanja prosječna vrijednost.

Utvrđena količina suhe tvari prema različitim prodajnim mjestima prikazana je na grafikonu 2. Vrijednost suhe tvari u mandarini čiji su uzorci uzeti s tržnica kreće se u rasponu od 8,03 do 9,33 %, iz trgovačkih lanaca od 7,40 do 8,60 % te iz trgovina ekološkim proizvodima od 7,63 do 8,13 %. Utvrđeno je da statistički najveću vrijednost suhe tvari (9,33 %) sadrži mandarina s tržnice "Savski most" te se statistički značajno ne razlikuje od uzorka s tržnice "Kvatrić" i trgovačkog lanca "Konzuma". Statistički najmanja vrijednosti utvrđena je u trgovačkom lancu "Spar" (7,40 %) te trgovini ekološkim proizvodima "Juice Box" (7,63 %).



Grafikon 1. Prosječna vrijednost suhe tvari (%ST) prema kanalima prodaje

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

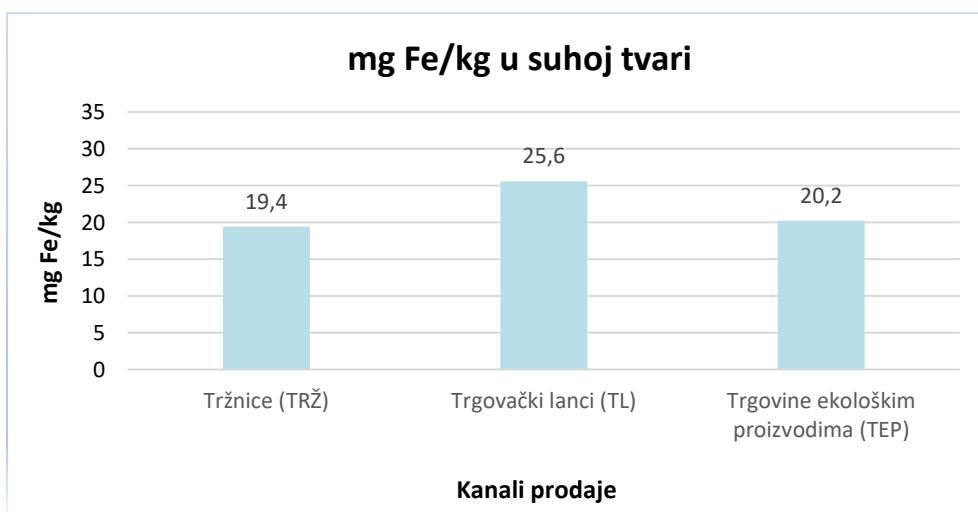


Kanali prodaje i prodajna mjesto

Grafikon 2. Postotak suhe tvari (% ST) u mandarini prema različitim prodajnim mjestima
Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

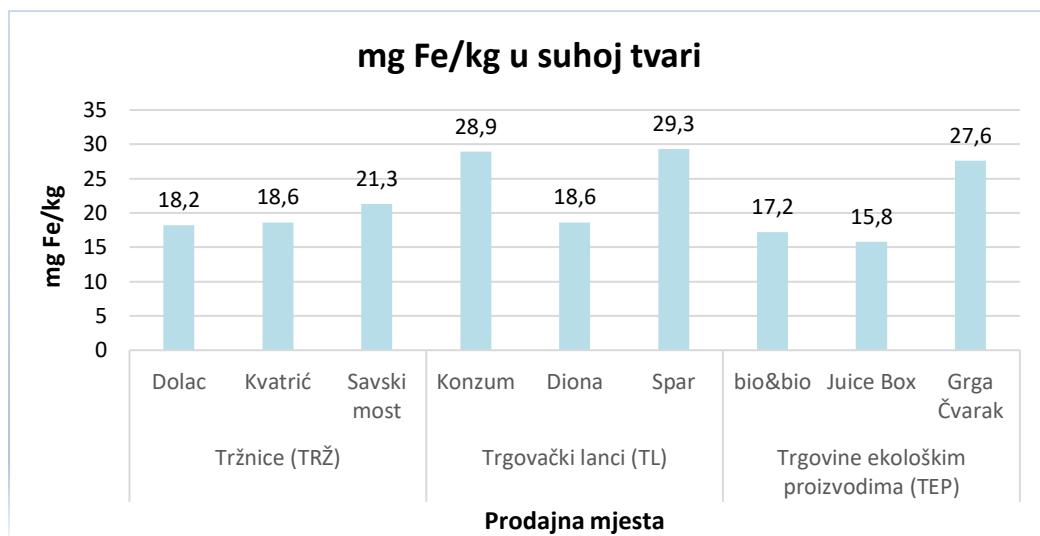
4.2. Željezo u suhoj i svježoj tvari

Prosječna količina željeza u suhoj tvari mandarine (mg Fe/kg) prema različitim prodajnim kanalima prikazana je na grafikonu 3. Raspon željeza u suhoj tvari kreće se u vrijednostima prosječne količine od 19,4 do 25,6 mg Fe/kg. Najveća prosječna količina željeza utvrđena je u suhoj tvari uzoraka mandarine iz trgovačkih lanaca te iznosi 25,6 mg Fe/kg, mandarina iz trgovina ekološkim proizvodima prosječno sadrži 20,2 mg Fe/kg u suhoj tvari, a najmanja prosječna količina željeza u suhoj tvari utvrđena je u uzorcima mandarine s tržnice.



Grafikon 3. Prosječna količina željeza u suhoj tvari mandarine (mg Fe/kg) prema različitim kanalima prodaje

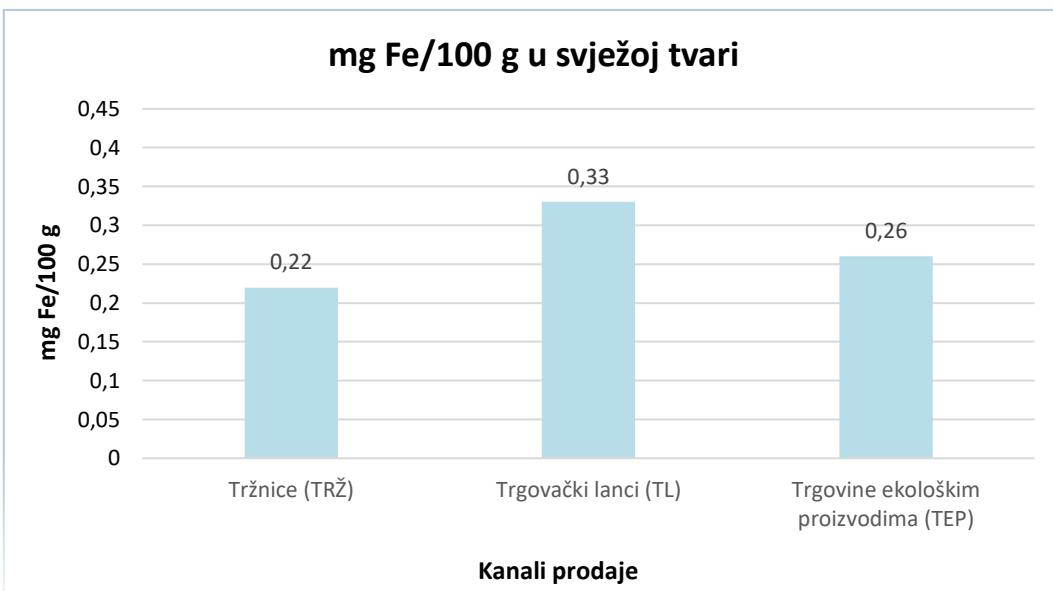
Grafikon 4. prikazuje utvrđene količine željeza u suhoj tvari mandarine prema različitim prodajnim mjestima. Vrijednosti količine željeza kreću se u rasponu od 15,8 (trgovina ekološkim proizvodima "Juice Box") do 29,3 mg Fe/kg suhe tvari (trgovački lanac "Spar"). Najveća količina željeza utvrđena je u suhoj tvari mandarine iz uzorka trgovačkog lanca "Spara" (29,3 mg Fe/kg) te trgovačkog lanca "Konzuma" (28,9 mg Fe/kg). Od trgovačkih lanaca uzorci mandarine iz "Dione" (18,6 mg Fe/kg) značajno se razlikuju po količini željeza u suhoj tvari od prethodno dva navedena. Najmanje vrijednosne količine željeza u suhoj tvari utvrđene su uzorcima mandarine iz trgovine ekološkim proizvodima "Juice Boxa" (15,8 mg Fe/kg) te u "biu&biu" (17,2 mg Fe/kg)



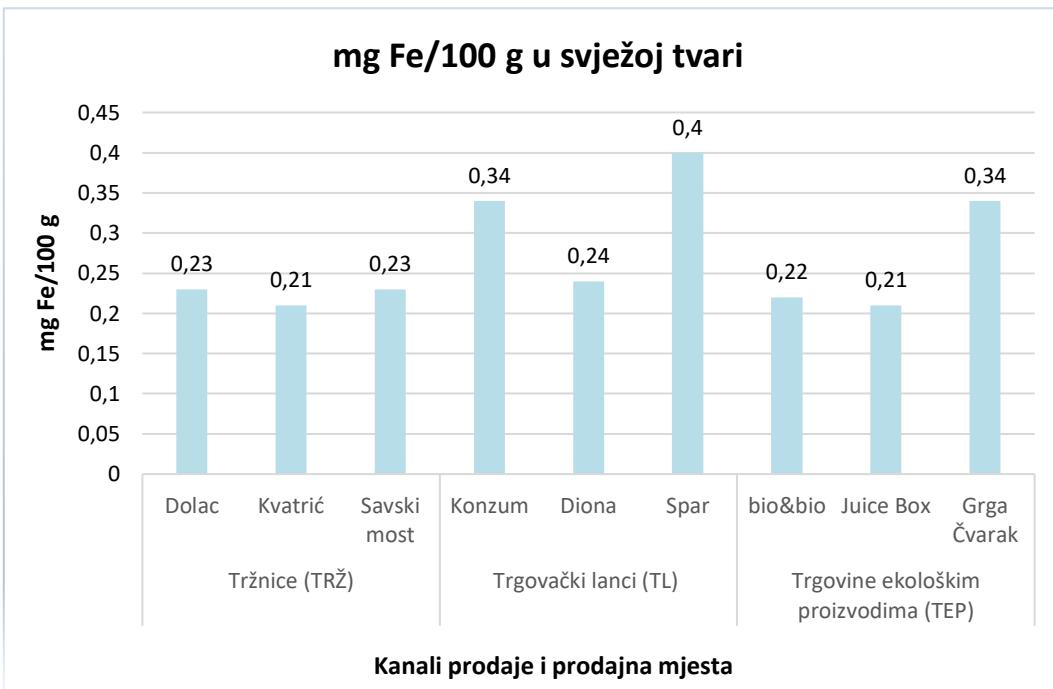
Grafikon 4. Količina željeza u suhoj tvari mandarine (mg Fe/kg) prema različitim prodajnim mjestima

Prosječna količina željeza u svježoj tvari mandarine izražena je u mg Fe/100 g svježe tvari te je prikazana na grafikonu 5. Prosječna utvrđena količina željeza u svježoj tvari uzorka mandarine iz različitih prodajnih kanala kreće se u rasponu od 0,22 do 0,33 mg Fe/100 g. Najveća prosječna količina željeza u svježoj tvari utvrđena je u uzorcima mandarine trgovačkih lanaca te iznosi 0,33 mg Fe/100 g. Prosječna količina željeza u svježoj tvari mandarine iz trgovina ekološkim proizvodima iznosi 0,26 mg Fe/100 g, a najmanja prosječna količina željeza u svježoj tvari mandarine (0,22 mg Fe/100 g) utvrđena je u uzorcima mandarine kupljenih na tržnicama.

Grafikon 6. prikazuje utvrđene količine željeza u svježoj tvari mandarine u uzorcima s različitim prodajnim mjestima. Vrijednosti se kreću u rasponu od 0,21 do 0,40 mg Fe/100 g svježe tvari mandarine. Najveća količina željeza (0,40 mg Fe/100 g) utvrđena je u svježoj tvari mandarine iz trgovačkog lanca "Spar", zatim slijede uzorci mandarine iz trgovačkog lanca "Konzuma" te trgovine ekološkim proizvodima "Grga Čvarak" čija je količina željeza svježe tvari u mandarini jednaka te iznosi 0,34 mg Fe/100 g. Najmanju količinu željeza (0,21 mg Fe/100g svježe tvari mandarine) dijele uzorci mandarina iz tržnice "Kvatrić" te trgovine ekološkim proizvodima "Juice Box".



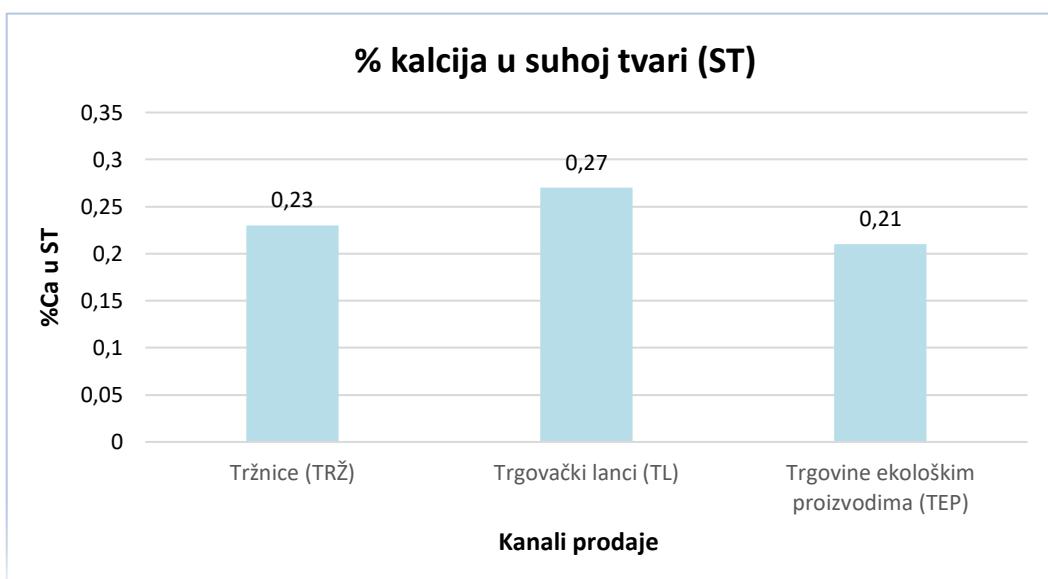
Grafikon 5. Prosječna količina željeza u svježoj tvari mandarine (mg Fe/100 g) prema različitim kanalima prodaje



Grafikon 6. Količina željeza u svježoj tvari mandarine (mg Fe/100 g) prema različitim prodajnim mjestima

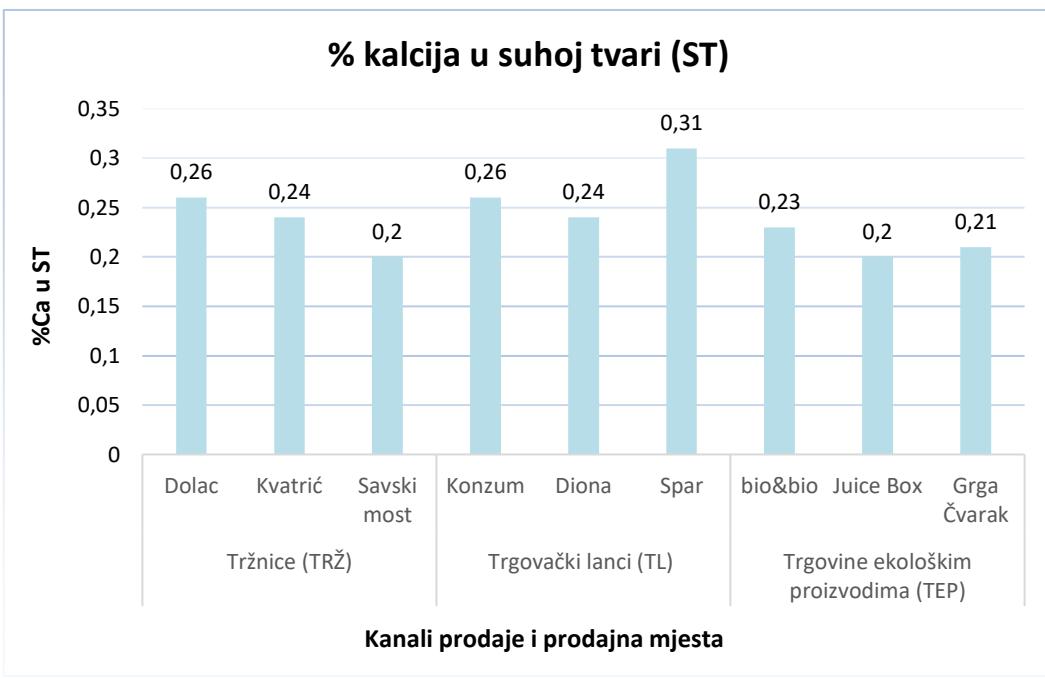
4.3. Kalcij u suhoj i svježoj tvari

Prosječni postotak kalcija u suhoj tvari mandarine (% Ca u ST) prema različitim prodajnim kanalima prikazan je na grafikonu 7. Količina kalcija kreće se u rasponu od 0,21 do 0,27 % Ca u suhoj tvari mandarine. Najveću prosječnu vrijednost sadrže uzorci mandarine iz trgovičkih lanaca koja iznosi 0,27 % Ca u ST, mandarina iz tržnica prosječno sadrži 0,23 % kalcija u suhoj tvari, a najmanja je prosječna količina kalcija u suhoj tvari mandarine utvrđena iz uzorka trgovina ekološkim proizvodima i iznosi 0,21%.



Grafikon 7. Prosječna vrijednost kalcija u suhoj tvari mandarine (% Ca u ST) prema kanalima prodaje

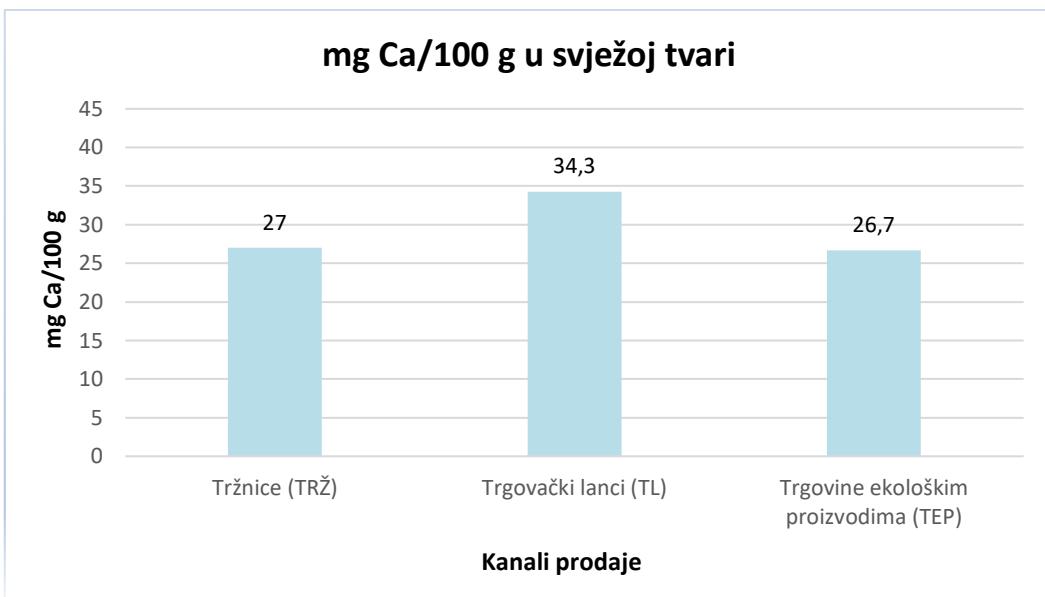
Utvrđene količine kalcija u suhoj tvari mandarina prema različitim prodajnim mjestima prikazane su u grafikonu 8. Raspon vrijednosnih količina kreće se od 0,2 do 0,31 % kalcija u suhoj tvari mandarine. Najveći postotak kalcija u suhoj tvari mandarine utvrđen je u uzorcima iz trgovčkog lanca "Spara" te iznosi 0,31% Ca u ST. Zatim slijede mandarine iz tržnice "Dolac" te trgovčkog lanca "Konzuma" čija je utvrđena količina kalcija u suhoj tvari jednaka i iznosi 0,26 % Ca u ST. Najmanja količina kalcija (0,2 % Ca u ST) utvrđena je u uzorcima s tržnice "Savki most", trgovine ekološkim proizvodima "Juice Box" te "Grga Čvarak" čiji je postotak kalcija u suhoj tvari mandarine 0,21 %.



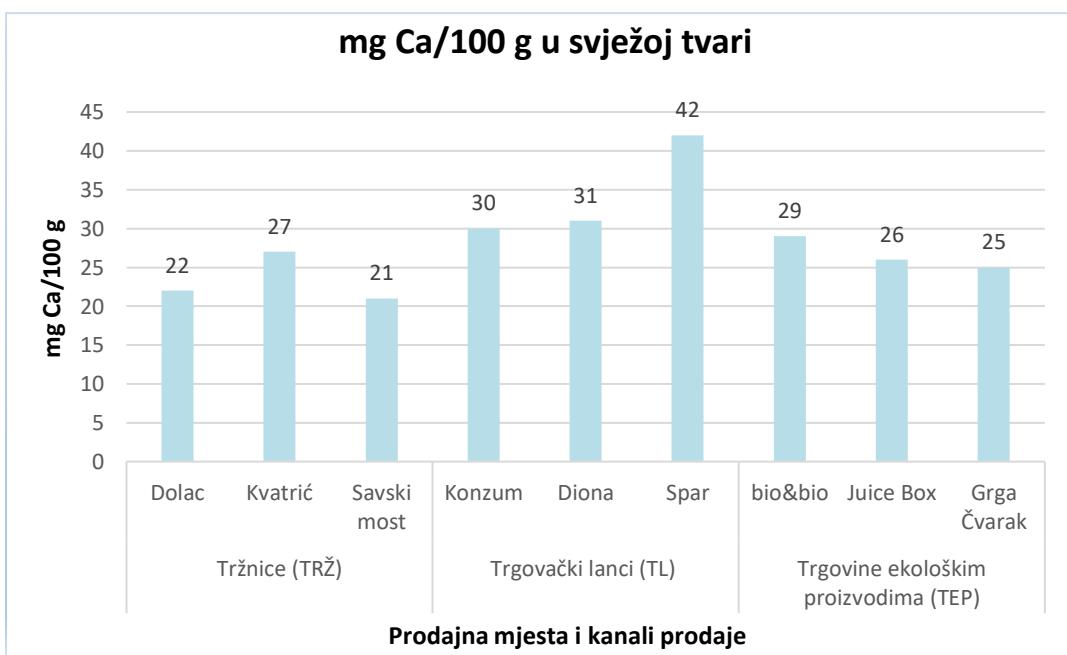
Grafikon 8. Postotak kalcija u suhoj tvari mandarine (% Ca u ST) prema različitim mjestima prodaje

Prosječna količina kalcija u svježoj tvari mandarine izražena je u mg Ca/100 g, a grafikon 9. prikazuje odnose između različitih prodajnih kanala. Raspon prosječne vrijednosti količine kalcija u svježoj tvari mandarine kreće se od 26,7 do 34,3 mg Ca/100 g svježe tvari. Najveću prosječnu vrijednost kalcija u svježoj tvari imaju uzorci mandarine iz trgovaca lanaca (34,3 mg Ca/100 g svježe tvari), zatim uzorci mandarine iz tržnice (27 mg Ca/100 g svježe tvari), a najmanja je prosječna količina kalcija u svježoj tvari utvrđena u uzorcima mandarine iz trgovina ekološkim proizvodima i iznosi 26,7 mg Ca/100 g svježe tvari.

Grafikon 10. prikazuje utvrđenu količinu kalcija u svježoj tvari mandarine prema različitim mjestima prodaje. Raspon vrijednosti kalcija u svježoj tvari kreće se u količinama od 21 do 42 mg Ca/100 g svježe tvari mandarine. Najveća je količina kalcija utvrđena u uzorcima mandarine iz trgovackog lanca "Spar" te iznosi 42 mg Ca/100 g svježe tvari. Sljedeće najveće količine kalcija u svježoj tvari imaju mandarine iz trgovaca lanaca "Dione" (31 mg Ca/100 g svježe tvari) i "Konzuma" (30 mg Ca/100 g svježe tvari). Najmanja je količina kalcija u svježoj tvari mandarine utvrđena u uzorcima iz tržnica "Savski most" i "Dolac", a njihova vrijednost iznosi 21 mg Ca/100 g Ca te 22 mg Ca/100 g Ca svježe tvari.



Grafikon 9. Prosječna vrijednost kalcija u svježoj tvari mandarine (mg Ca/100 g svježe tvari) prema različitim kanalima prodaje



Grafikon 10. Količina kalcija u svježoj tvari mandarine (mg Ca/100 g svježe tvari) prema različitim prodajnim mjestima

Czech i sur. (2019) navode da svježa pulpa mandarine sadrži 0,24 mg Fe/100 g te 24,9 mg Ca/100 g. Baghurst (2003) navodi kako se u 100 g svježe mandarine nalazi 0,30 mg Fe/100 g te 26 mg Ca/100 g. Nadalje, Ferenčić i sur. (2016) tvrde da 100 g svježeg mesnatog dijela ploda mandarine sadrži 0,20 mg Fe/100 g i 37,0 mg Ca/100 g, dok Kaleb (2014) za istu količinu svježe mandarine navodi 33 mg Ca/100 g.

Usporedno s vrijednostima literaturnih izvora, analizom uzoraka utvrđeno je kako mandarina trgovackih lanaca ima najveću prosječnu količinu željeza u svježoj tvari, 0,33 mg Fe/100 g. Detaljnije, mandarina trgovackog lanca "Spar" sadrži najveću količinu željeza u svježoj tvari (0,40 mg Fe/100 g), zatim trgovina "Konzum" i trgovina ekološkim proizvodima "Grga Čvarak" koje dijele istu količinu od 0,34 mg Fe/100 g, pa slijedi literaturni navod Baghursta (2003) u kojem 100 g svježe mandarine sadrži 0,30 mg Fe/100g. Najmanja količina željeza utvrđena je u istraživanju Ferenčića i sur. (2016) gdje se navodi kako 100 g svježe mandarine sadrži 0,20 mg Fe/100 g, a najmanja količina željeza analiziranih uzoraka (0,21 mg Fe/100 g svježe tvari) utvrđena je u mandarini tržnice "Kvatrić" te mandarini trgovine ekološkim proizvodima "Juice Box". Uspoređujući prosječnu količinu kalcija u svježoj tvari mandarine po prodajnim kanalima s literaturnim podacima, najveća je količina utvrđena u istraživanju Ferenčića i sur. (2016) te iznosi 37 mg Ca/100 g svježe tvari. Sljedeću najveću prosječnu količinu (34,3 mg Fe/100 g) sadrži mandarina trgovackih lanaca. U odnosu na najmanju količinu kalcija u svježoj tvari mandarine analiziranih uzoraka koja je utvrđena u trgovinama ekološkim proizvodima (26,7 mg Ca/100 g), manje vrijednosne količine kalcija utvrđene su u istraživanju Baghursta (2003) gdje se navodi da 100 g svježe mandarine sadrži 26 mg Ca/100 g te u istraživanju Czechea i sur. (2019) u kojem svježa tvar mandarine sadrži 24,9 mg Ca/100 g. Usporede li se dobiveni rezultati analiziranih uzoraka prema mjestima prodaje s literaturnim navodima, najveća količina kalcija u svježoj tvari mandarine (42 mg Ca/100 g) utvrđena je u trgovackom lancu "Spar", a najmanja na tržnici "Savski most" koja sadrži 21 mg Ca/100 g.

Povećane vrijednosti željeza i kalcija u uzorcima mandarine trgovackih lanaca može se povezati uzgojem konvencionalnog načina proizvodnje koji podrazumijeva korištenje mineralnih gnojiva i pesticida i iako sadrže više hranivih tvari po jedinici mase u odnosu na organska gnojiva (Petek i sur., 2018), takvim gospodarenjem smanjuje se plodnost tla, zagađuje okoliš, narušava bioravnotežu tla, štetno je za zdravlje ljudi i životinja te je naposljetku neodrživo (Šakota, 2016). S druge strane, organska gnojiva koja se koriste u ekološkoj proizvodnji pozitivno djeluju na kemijske, fizikalne i biološke značajke tla te bez obzira što su po kemijskom sastavu siromašnija hranivim tvarima u odnosu na mineralna gnojiva, taka je način proizvodnje dugoročno gledano daleko održiviji (Bogunović i sur., 2018). Prema Uredbi (EU) br. 1169/2011 Europskog parlamenta i vijeća od 15.listopada 2011. o informiranju potrošača o hrani, preporučeni dnevni unos kalcija za odrasle osobe iznosi 800 mg, a željeza 14 mg. Konzumacijom 100 g mandarina s tržnica može se podmiriti 3,38 % dnevnih potreba za kalcijem i 1,57 % za željezom. Konzumacijom 100 g mandarina iz trgovackih lanaca može se podmiriti 4,29 % dnevnih potreba za kalcijem i 2,36 % za željezom, te konzumacijom iste količine mandarina iz trgovina ekološkim proizvodima može se podmiriti 3,34 % dnevnih potreba za kalcijem i 1,86 % dnevnih potreba za željezom.

5. Zaključak

U ovom istraživanju provedena je analiza uzoraka mandarine prikupljenih s 9 različitim prodajnih mjesta u gradu Zagrebu (3 tržnice, 3 trgovačka lanca i 3 trgovine ekološkim proizvodima) s ciljem utvrđivanja njihovog sadržaja kalcija i željeza.

Najveća prosječna količina suhe tvari u analiziranim uzorcima utvrđena je u mandarini s tržnice i iznosi 8,70 %, zatim u mandarini trgovačkih lanaca (7,95 %) te najmanju prosječnu količinu sadrži mandarina iz trgovina ekološkim proizvodima (7,86 % suhe tvari). Utvrđena količina željeza u suhoj tvari mandarine kretala se u rasponu od 19,4 (tržnice) do 25,6 mg Fe/kg (trgovački lanci), a u svježoj tvari od 0,22 (tržnice) do 0,33 mg Fe/100 g (trgovački lanci). Količina željeza u suhoj tvari mandarine iz trgovina ekološkim proizvodima iznosila je 20,2 mg Fe/kg, a u svježoj tvari 0,26 mg Fe/100 g. Utvrđena količina kalcija u suhoj tvari kretala se u rasponu od 0,21 (trgovine ekološkim proizvodima) do 0,27 % (trgovački lanci), a u svježoj tvari od 26,7 (trgovine ekološkim proizvodima) do 34,3 mg Ca/100 g (trgovački lanci). Količina kalcija u suhoj tvari mandarine s tržnice iznosila je 0,23 %, a u svježoj tvari 27 mg Ca/100 g.

6. Literatura

1. Abbaspour, N., Hurrell, R., Kelishadi, R. (2014). Review on iron and its importance for human health. *Journal of Research in Medical Sciences* 19(2):164-174
2. Alquézar, B., Jesús Rodrigo, M., Zacarías, L. (2008). Carotenoid Biosynthesis and their Regulation in Citrus Fruits. *Tree and Forestry Science and Biotechnology* 2 (Special Issue 1). 23-35
3. AOAC (2015). *Official Method of Analysis of AOAC International*, Gaithersburg, Maryland, USA.
4. Baghurst K. (2003). The Health Benefits of Citrus Fruits. *CSIRO Health Sciences & Nutrition*. Horticulture Australia
5. Baruah, K.K., Bharali, A. (2015). Physiological Basis of Iron Toxicity and its Management in Crops. *Recent Advances in Crop Physiology*; Vol. 2. Daya Publishing House, New Delhi. Chapter 6; 203-224
6. Beto, J.A. (2015.). The Role of Calcium in Human Aging. *Clin. Nutr. Res.*, 4(1): 1 – 8.
7. Bogunović I., Kisić I., Mesić M., Zgorelec Ž., Šestak I., Perčin A., Bilandžija D. (2018). Održive mjere gospodarenja tlom u ekološkoj poljoprivredi za klimatske uvjete mediteranske Hrvatske, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
8. Boundries, H., Madani, K., Touati, N., Souagui, S., Medouni, S., Chibane, M. (2012). Pulp antioxidant activities, mineral contents and juice nutritional properties of Algerian Clementine Cultivars and Mandarin. *African Journal of Biotechnology* Vol. 11(18)
9. Briguglio, M., Hrelia, S., Malaguti, M., Lombardi, G., Riso, P., Porrini, M., Perazzo, P., Banfi, G. (2020). The Central Role of Iron in Human Nutrition: From Folk to Contemporary Medicine. *Nutrients* 12(6):1761
10. Clifford, J., Niebaum, K., Bellows, L. (2015). Iron: An Essential Nutrient. *Food and Nutrition Series No. 9356*. Colorado State University
11. Crnomarković D., Kiridžija M. (2014). Neretvanska mandarina oznaka izvornosti, Specifikacija proizvoda. Opuzen
12. Czech A., Zarycka E., Yanovych D., Zasadna Z., Grzegorczyk I., Kyłs S. (2019). Mineral Content of the Pulp and Peel of Various Citrus Fruit Cultivars. *Biological Trace Element Research* 193: 555-563
13. Černi, S., Hančević, K., Škorić, D. (2020). Citruses in Croatia – cultivation, major virus and viroid threats and challenges. *Acta Bot. Croat.* 79 (2), 228–235
14. Čoga L., Slunjski S. (2018). Dijagnostika tla u ishrani bilja. Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
15. Čoga, L., Slunjski, S., Herak Ćustić, M., Horvat, T., Petek, M., Gunjača, J. (2010). Effect of soil pH reaction on manganese content and dynamics in grapevine (*Vitis vinifera* L.). *Acta Horticulturae* 868: 203-208
16. Davis, F.S. (2002). An overview of climatic effects on citrus flowering and fruit quality in various parts of the world. *Horticultural Sciences Department; University of Florida, Gainesville*
17. Đokić, M., Bilandžić, N. (2012). Željezo - toksikološki i nutritivni aspekti u organizmu. *Pregledni rad*, Vol. XIV No. 3, str. 232-238
18. El Habbasha, S.F., Ibrahim, F.M. (2015). Calcium: Physiological Function, Deficiency and Absorption. *International Journal of ChemTech Research*. Vol.8, No.12, 196-202

19. Ferenčić D., Gluhić D., Dudaš S. (2016). Hranjiva vrijednost mandarina (*Citrus reticulata* Blanco, *Citrus nobilis* Lour). *Glasnik zaštite bilja* 39 (3): 46-52
20. Freitas, S.T., Talamini do Amarante, C.V., Mitcham, E.J. (2017). Calcium Deficiency Disorders in Plants. Chapter 5, str. 478-512
21. Gluhić, D. (2013). Željezo u gnojidbi poljoprivrednih kultura. *Glasnik zaštite bilja; Stručni rad.*
22. Habuda-Stanić, M., Niseteo, T., Pollak, L., Martinis, I. (2016). Znanstveno mišljenje o utjecaju kakvoće vode za ljudsku potrošnju na nutritivnu vrijednost dojenačkih mlijecnih pripravaka. *Hrvatska agencija za hranu*
23. Huguet, C. (1977). Effect of supply of calcium and magnesium on the composition and susceptibility of Golden Delicious apples la physiological and pathological disorders. *Mineral nutrition of fruit trees.* Chapter 10., 93 – 98.
24. Inglese, P., Sortino, G. (2019.). Citrus History, Taxonomy, Breeding, and Fruit Quality. *Oxford Research Encyclopedia of Environmental Science*, subject: Agriculture and the Environment. 1 - 22
25. Jug, I. (2016.). Elementi biljne ishrane , ppt. Poljoprivredni fakultet. Osijek. <http://ishranabilja.com.hr/literatura/tloznanstvo/Elementi.pdf> Pristupljeno: 12.12.2021.
26. Kaleb M. (2014). Razvoj uzgoja mandarina i ostalih agruma u dolini Nereve. *Agronomski glasnik* 76(4-5): 219-238
27. Kamprath, E.J., Foy, C.D. (1985). Lime-fertilizer-plant interactions in acid soils. In O.P. Engelstad (Ed.). *Fertilizer Technology and Use*, Third Edition. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, pp. 91 – 151.
28. Karalić, K. (2009.): Utvrđivanje potrebe u kalcizaciji i utjecaj kalcizacije na status hraniva u tlu. Doktorski rad. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.
29. Kastori R. (1983). Uloga elemenata u ishrani biljaka. Novi Sad, Matica srpska
30. Kohgo, Y., Ikuta, K., Torimoto Y., Katp, J., Ohtake, T. (2008). Body iron metabolism & pathophysiology of iron overload. *International Journal of Hematology* 88(1):7-15
31. Lado, J., Alós, E., Menzi, M., Cronje, P., Gómez-Cadenas, A., Rodrigo, M., Zacarías, L. (2019). Light Regulation of Carotenoid Biosynthesis in the Peel of Mandarin and Sweet Orange Fruits. *Frontiers in Plant Science*. 10:1288
32. Lécuyer, C. (2016). Calcium the element. *Encyclopedia of Geochemistry*, chapter: Ca. Springer International Publishing Switzerland
33. Lončarić, Z., Rastija, D., Karalić, K., Popovi, B., Ivezić, V., Lončarić, R. (2015). Kalcizacija tala u pograničnome području. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku; Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
34. Marković, S. (2005.) *Fitoaromaterapija*, Centar Cedrus, Zagreb, str. 207-208.
35. Marschner, H., Römhild, V., Kissel, M. (2008). Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron. *Biochemistry and physiology of iron.* str. 695-713
36. Marschner H., (1995). *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic press Inc. San Diego CA 92101. ISBN 0-12-473542-8
37. Mengel K., Kirkly E. A., Kosegorten H., Appel T. (2006). *Principles of Plant Nutrition* 5th edition. Kluwer Academic Publishers. ISBN 079237150X
38. Mori, S. (1999). Iron acquisition by plants. *Current Opinion in Plant Biology* 2: 250–253.
39. Morrissey, J., Guerinot, M.L. (2009). Iron uptake and transport in plants: The good, the bad, and the ionome. *American Chemical Society; Chem. Rev.* 109, 10, 4553-4567

40. National Institutes of Health (2022). Dietary Suppleent Fact Sheets. Calcium
41. Ott, D., Schrapers, K.T., Aschenbach, J.R. (2021). Changes in the Relationship between Ionized and Total Calcium in Clinically Healthy Dairy Cows in the Period around Calving. National Library of Medicine, Animals. 11(4): 1036
42. Patra, A., Sharma, V.K., Jatav, H.S., Dutta, A., Rekwar, R.K., Chattopadhyay, A.: Trivedi, A., Mohapatra, K.K., Anil, A.S. (2021). Iron in the soil-plant-human continuum. Frontiers in PlantSoil Interaction; Chapter 19, str. 531-546
43. Pérez-López, A. J., López-Nicolás, J.M., Carbonell-Barrachina, A.A. (2007). Effects of organic farming on minerals contents and aroma composition of Clementines mandarin juice. European Food Research and Technology 225:255–260
44. Perrone, D., Monteiro, M. (2016). The Chemistry of Calcium. Food and Nutritional Components in Focus, chapter 5.
45. Petek M., Fabek Uher S., Karažija T., Jajetić A., Herak Ćustić M. (2018). Količina magnezija u korijenu mrkve na tržištu grada Zagreba. Glasnik zaštite bilja 41(6): 34-41
46. Petek M. (2009). Mineralni sastav cikle (*Beta vulgaris* var. *conditiva* Alef.) pri organskoj i mineralnoj gnojidbi. Doktorska disertacija. Zagreb, Agronomski fakultet
47. Piljac I. (1997.). Kalcij. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski, zavod Miroslava Krleža, Zagreb. str. 638-644.
48. Piste, P., Sayaji, D., Avinash, M. (2012.). Calcium and its Role in Human Body. International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences 4(2): 659-668
49. Prasad, R., Singh Shivay, Y. (2020). Calcium as a Plant Nutrient. International Journal of Bio-resource and Stress Management 11(5)
50. Putnik, P., Barba, F. J., Lorenzo, J. M., Gabrić, D., Shpigelman, A., Cravotto, G., Bursać Kovačević, D. (2017). An Integrated Approach to Mandarin Processing: Food Safety and Nutritional Quality, Consumer Preference, and Nutrient Bioaccessibility. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 16 (6): 1345-1358.
51. Reddy C.H., Guldekar V. D., Balakrishnan N. (2013). African Journal of Agricultural Research: Influence of soil calcium carbonate on yield and quality of Nagpur mandarin, Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Tamil Nadu Agricultural and Chemistry Section, Coimbatore, Tamil Nadu, India, Soil Science and Agricultural Chemistry Section, College of Agriculture, Nagpur, India. 8 (42): 5193-5196. doi: 10.5897/AJAR2013.7590
52. Romić, D., Bubalo Kovačić, M., Zovko, M., Romić, M., Castrignano, A. (2018). Zaslanjivanje vode i tla u dolini Neretve – prirodni procesi i antropogeni utjecaj.
53. Rout, G. (2015). Role of iron in plant growth and metabolism. Reviews in Agricultural Science, 3:1-24
54. Sande D., Silva Moreira A.C., Julio Papa B.A. (2018). Tangerine: Converting Residues into Antioxidant Food, Rich in Fiber and with Sensorial Acceptance. Nutrition & Food Science. International Journal 5(2)
55. Schulte, E. (2004). Soil and applied Iron. Understanding plant nutrients; A3554. Cooperative Extension Publications.
56. Skendrović Babojelić M., Fruk G. (2016). Priručnik iz voćarstva. Građa, svojstva i analize voćnih plodova. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb.
57. Smolin, L.A., Grosvenor, M.B. (2003). Nutrition: science & applications. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc

58. Sraka, M. (2013). Fizika tla: interna skripta za studente Agroekologije i Poljoprivredne tehnike. Zagreb: Agronomski fakultet, Zavod za pedologiju
59. Šakota, T. (2016). Organska vs. konvencionalna proizvodnja. Glasnik zaštite bilja 4/2016, stručni rad, str. 50-54
60. Škvorc, T., Ćosić, K., Sever, K. (2014.). Ishrana bilja. Interna skripta. Šumarski fakultet. Zagreb.
61. Štambuk, S. (2006). Zaštita agruma tijekom jeseni. Glasnik zaštite bilja 5. Pregledni rad. 32-36
62. Tan H. L., Butler P. C., Burke M. D., Potter G. A. (2007). Salvestrols natural anticancer prodrugs in the diet. Journal of Pharmacy and Pharmacology. 59: 59-63.
63. Tkalčec M. (1997.) Željezo. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski, zavod Miroslava Krleže, Zagreb, 680-684.
64. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011). Ishrana bilja. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Poljoprivredni fakultet u Osijeku
65. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.). Ishrana bilja. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
66. Vukadinović, V. (2007). Ishrana bilja; Mikroelementi. Nastavana skripta.
67. web 1: <https://www.fao.org/3/y5143e/y5143e12.htm>, pristupljeno 11.12.2021.
68. web 2: https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2019/01-01-28_01_2019.htm, pristupljeno 11.12. 2021.
69. web 3: <https://depts.washington.edu/eoptic/linkfiles/The%20Elements.pdf> pristupljeno: 11.1.2022.
70. web 4: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=31995>, pristupljeno 18.1.2022.
71. web 5: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/39849/9241542497_eng.pdf, pristupljeno: 12.05.2022.
72. web 6: <https://www.centarzdravlja.hr/zdrav-zivot/zdravlje-opcenito/kako-sprjeciti-slabokrvnost/> pristupljeno 12.5.2022.
73. web 7: <https://www.centarzdravlja.hr/zdrav-zivot/pregledi-dijagnoze-i-zahvati/visoka-razina-zeljeza-u-krvi-uzroci-simptomi-i-lijecenje/>, pristupljeno 12.5.2022.
74. web 8: http://www.opb.com.hr/nastava/radovi/13_Kalcizacija%20tla.pdf pristupljeno 16.7.2022.
75. web 9: <http://vrt.98905.com/garden-lawn/soil/1016049300.html>, pristupljeno 16.7.2022.
76. web 10: <http://ishranabilja.com.hr/literatura/tloznanstvo/Elementi.pdf> pristupljeno 16.7.2022.
77. web 11: https://www.alcanada.com/pdf/Tech_Bulletins/Nutrition/Plant_Nutrition/_427-Calcium_Nutrition_in_Plants.pdf, pristupljeno 16.7.2022
78. web 12: https://und.edu/student-life/dining/_files/docs/fact-sheets/calcium.pdf pristupljeno 16.7.2022.
79. web 13: <http://www.inpharma.hr/index.php/news/38/19/Kalcij-najzastupljeniji-mineral-u-ljudskom-tijelu> pristupljeno: 17.7.2022.
80. web 14: <https://healthybonesaustralia.org.au/wp-content/uploads/2020/11/HBA-Fact-Sheet-Calcium.pdf> pristupljeno: 17.7.2022.
81. web 15: <https://vital.hr/mapa/kalcij/> pristupljeno: 18.7.2022.

82. White, P.J., Broadley, M.R. (2003). Calcium in Plants. Horticulture Research International, Wellesbourne, Warwick. *Annals of Botany* 92: 487-511
83. Wu G., A., Terol, J., Ibanez, V., López-García, A., Pérez-Román, E., Borredá, C., Domingo, C., Tadeo, F., Carbonell-Caballero, J., Alonso, R., Curk, F., Du, D., Ollitrault, P., Roose, M., Dopazo, J., Gmitter Jr, F., Rokhsar, D., Talon, M. (2018.). Genomics of the origin and evolution of Citrus. Research Article in *Nature*.
84. Ye, XQ., Chen, JC., Liu, DH., Jiang, P., Shi, J., Xue, S., Wu, D., Xu, JG., Kakuda, Y. (2011). Identification of bioactive composition and antioxidant activity in young mandarin fruits. *Food Chem* 124:1561-6
85. Yu, El., Sharma, S. (2018). Physiology, Calcium. Research Gate
86. Yussif, N.M. (2018). Vitamin C. IntechOpen. 1-29
87. Znaor, D. (1996). Ekološka poljoprivreda. Nakladni zavod globus. Zagreb

7. Životopis

Tea Stanišak rođena je 09.08.1997. u Zagrebu. Osnovnu školu završava u Pušći te 2012. godine upisuje opću gimnaziju Tituša Brezovačkog u Zagrebu. Preddiplomski sveučilišni studij Agroekologija na Agronomskom fakultetu u Zagrebu upisuje 2016. godine. Završava ga 2019. godine i time stječe titulu sveučilišne prvostupnice inženjerke agroekologije nakon čega upisuje diplomski studij Agroekologija. Od stranih se jezika koristi engleskim (razumijevanje i govor B2, pisanje B1) i njemačkim (razumijevanje A2, govor i pisanje A1). U digitalnoj je komunikaciji, obradi informacija, stvaranju sadržaja, sigurnosti i rješavanju problema samostalni do iskusni korisnik. Za vrijeme studiranja imala je prilike raditi na poziciji plesač/pjevač u Nacionalnom folklornom ansamblu narodnih plesova i pjesama Hrvatske LADO, u rasadniku cvijeća OPG-a "Matea Ivček" te kao sezonski radnik na poziciji blagajnice u trgovini "Studenac" na otoku Mljetu.