

## Usporedba kemijskog sastava i količine teških metala u mesu lubina (*Dicentrarchus labrax*) i komarče (*Sparus aurata*) iz uzgoja i slobodnog ulova

Vulić, A.<sup>1</sup>, Bogdanović, T.<sup>2</sup>, Pleadin, J.<sup>1</sup>, Peršić, N.<sup>1</sup>, Zrnčić, S.<sup>3</sup>, Oraić, D.<sup>3</sup>

znanstveni rad

### Sažetak

Svrha ovog istraživanja bila je usporediti kemijski sastav i količinu teških metala u mesu lubina i komarče iz uzgoja i slobodnog ulova. Ukupno je analizirano 30 uzoraka komarče i 30 uzoraka lubina, konzumne veličine, od čega je polovica uzoraka bila iz uzgoja, a polovica iz slobodnog ulova. Analize kemijskog sastava pokazale su da kod obje vrste ribe postoji statistički značajna razlika u količini vode, bjelancevina, masti i kolagena između jedinki iz ulova i uzgoja. Utvrđeno je 4 odnosno 8 puta veća količina masti u mesu uzgojenih jedinki lubina i komarče u odnosu na jedinke iz ulova. Količine teških metala kadmija (Cd) i olova (Pb), kod obje vrste ribe te neovisno o podrijetlu ribe, bile su manje od najvećih dopuštenih količina propisanih hrvatskim i EU pravilnicima. Za razliku od količine Cd i Pb, količina žive (Hg) određena u pojedinim uzorcima obje vrste ribe iz ulova bila je veća od NDK, ukazujući na zdravstvenu neispravnost određenih jedinki. Budući da sadržaj teških metala u mišićnom tkivu riba može varirati u ovisnosti o vrsti, spolu, starosti, godišnjem dobu, načinu prehrane i dostupnosti hrane, u cilju cjelovite procjene potencijalnih opasnosti uslijed konzumacije navedenih vrsta riba potrebno je provesti opsežnije istraživanje, uzimajući u obzir navedene čimbenike.

**Cljučne riječi:** kemijski sastav, teški metali, lubin, komarča

### Uvod

Proizvodnja u marikulturi Republike Hrvatske (RH) u 2011. godini iznosila je 7.235 tona, od čega je uzgoj lubina iznosio 2775 tona, a uzgoj komarče 1719 tona (Priopćenje DZZS, 2011). Uzgoj lubina (*Dicentrarchus labrax*) i komarče (*Sparus aurata*) od velike je gospodarske važnosti za mediteranske zemlje kao i za RH. Lubin (*D. labrax*) je bijela riba iz porodice *Moroniidae* koja obitava uzduž cijele jadranske i mediteranske obale, uz istočnu obalu Atlantika te sve do obala Sjevernog i Baltičkog mora. Obitava na svakoj vrsti dna, a posebno u blizini ušća rijeke te u uvaulima gdje izvire slatkovodna voda iz podzemnih izvora. Meso lubina ima izrazitu komercijalnu važnost i

spada među najinteresantnije vrste za uzgoj u Sredozemlju (Krajinović-Ozretić, 1992). U Hrvatskoj je krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih počeo komercijalni kavezni uzgoj lubina dok je prvo mrjestilište na istočnoj obali Jadrana otvoreno 1984. godine (Zrnčić, 1999). Komarča (*Sp. aurata*) je bijela riba iz porodice *Sparidae* koja obitava u Jadranu, ali je rasprostranjena i po čitavom Mediteranu i istočnom Atlantiku. Kao i lubin, zbog visoke kvalitete mesa, ima izrazitu komercijalnu važnost.

Općenito, riba predstavlja jedan od glavnih izvora bjelancevina životinjskog podrijetla te je zbog svoje nutritivne vrijednosti široko zastupljena u prehrani stanovništva di-

ljem svijeta. Riblje bjelancevine, u odnosu na bjelancevine životinja za klanje, lakše su probavljive (manji udio kolagena), imaju bolje iskorištenje (93-98%) te imaju dobar kemijski score, odnosno zastupljenost esencijalnih aminokiselina (Mandić, 2007). Osim bjelancevina na nutritivnu vrijednost ribe utječe i količina te sastav masti. Količina masti u ribi varira ovisno o vrsti ribe te plava riba sadrži više masti (3-20%) dok je kod bijele ribe udio masti značajno niži (0,5-1,3%) (Kovačević, 2001). Bilo da se radi o plavoj ili bijeloj ribi kemijski sastav masti čini osnovnu razliku u odnosu na masti životinjskog podrijetla. U sastavu ribljih masti nalazi se visoki udio nezasićenih masnih kiselina (60-84%), a posebno visoko-

vrijednih dugolančanih ω3-masnih kiselina. Nadalje, ukupni udio mineralnih tvari sirovog mesa morske ribe kreće se u rasponu od 0,6 - 1,5 g/100 g i vrlo je značajan u ljudskoj prehrani (Erkan i Özden, 2007). Na nutritivnu vrijednost ribe, također utječu i niska energetska vrijednost, nizak udio kolesterola te visoki udio vitamina topivih u mastima, posebno vitamina A i D (Mahan i Escott-Stump, 2004). Nutritivna vrijednost ribe procjenjuje se prema kemijskom sastavu mesa ribe i to prema udjelu bjelancevina, masti, vode, pepela, vitamina te makroelemenata fosfora (P), kalcija (Ca) i natrija (Na). Na prihvatljivost ribe kao namirnice utječe cijeli niz čimbenika a to su sigurnost, nutritivna vrijednost, dostupnost, prikladnost i cjelovitost, svježina, vidljive fizikalne odlike vrste, veličina i vrstu proizvođa (Abbas i sur., 2008).

Riba, s obzirom da je pri vrhu hranidbenog lanca morskog okoliša, može tijekom životnog ciklusa akumulirati značajne koncentracije različitih toksikanata, među kojima i teške metale. Kako je morski okoliš konačno određeno mnogih kontaminanata dolazi do koncentracije istih u tkivima morskih životinja što utječe na sigurnost ribljeg mesa kao namirnice za ljudsku prehranu. U vrlo niskim koncentracijama teški metali štetno djeluju na ljudsko zdravlje (mutageni, teratogeni i kancerogeni učinci), a olovo (Pb), kadmij (Cd), živa (Hg) i arsen (As) smatraju se najopasnijima. Redovita kontrola zastupljenosti teških metala u mišićnom tkivu riba ima sve veće značenje, osobito ako se uzme u obzir povećanje proizvodnje i potrošnje ove visoko vrijedne namirnice. Studije kojima su se pratile koncentracije teških metala u mišićnom tkivu riba uzduž sjeveroistočne i istočne obale Jadranskog mora ukazuju na općenito nisku kontaminaciju teškim metalima (Doganc, 1995; Blanuša i Jureša, 2001; Bilandžić i sur., 2010; Ozuni i sur., 2010), s iznimkama Ka-

štelanskog zaljeva gdje su utvrđene povećane koncentracije metline žive uslijed industrijskog onečišćenja (Mikac i Picer, 1985).

Cilj rada bio je usporediti određene parametre kvalitete i zdravstvene ispravnosti, glede dopuštene količine teških metala, lubina i komarče i to jedinki iz uzgoja u odnosu na jedinke iz slobodnog ulova.

### Materijal i metode

#### Uzorakovanje i priprema uzoraka riba

Ukupno je ispitano 30 uzoraka komarče, konzumne veličine (380-420 g) i 30 uzoraka lubina konzumne veličine (400-450 g). Od ukupnog broja pojedine vrste ribe, 15 uzoraka bilo je iz uzgojnih kaveza u Limskom kanalu, a 15 uzoraka izlovljeno je u obalnom dijelu srednjeg Jadrana. Riba su usmrćene asfiksijom u ledenoj vodi, zatim su poleđene s ljuškastim ledom u omjeru 1:1, a zbog sprječavanja neposrednog dodira leda s kožom ribe korištena je tanka plastična folija. Riba su u laboratorij dopremljene unutar 24 h od ulova u jednokratnim stiropornim sanducima s perforiranim dnom kako bi se topljeni led cijedio iz sanduka na temperaturi od 1±1°C.

Reprezentativan uzorak pripremljen je filetiranjem ribe uz prethodno uklanjanje ljuske, utrobe i kostiju. Koža je zadržana budući da mnoge ribe pohranjuju velike količine masti direktno ispod kože. Fileti su homogenizirani u laboratorijskom homogenizatoru (Grindomix, GM 200, Retsch) te se iz svježe homogeniziranih uzoraka odredio kemijski sastav, a ostatak homogenata je zamrznut na -18°C do analize teških metala. Analize su provedene u duplikatu, a rezultati su prikazani kao srednja vrijednost.

#### Analiza kemijskog sastava

Kemijski sastav određen je ana-

lizom kemijskih parametara: vode, ukupnih bjelancevina, masti, hidroksiprolina (kolagena) i pepela te makroelemenata kalcija, fosfora i natrija. Analize su provedene primjenom standardnih i internih analitičkih metoda, a sve kemikalije bile su analitičke čistoće. Određivanje udjela vode i pepela provedeno je gravimetrijskim metodama prema normama ISO 1442:1994 i ISO 936:1998 uz uporabu sušionika (EPSA 2000, BARI) te mufolne peći za spaljivanje (Program Controller LV9/11/P320, Nabertherm). Udio masti određen je, također, gravimetrijski prema normi HRN ISO 1443:1999, uz prethodnu ekstrakciju dietil-eterom pomoću uređaja Soxhtherm 2000, Gerhard. Prema normi HRN ISO 937:1999 određen je udio bjelancevina, metodom po Kjeldahlu, koja podrazumijeva razaranje uzorka u bloku za razaranje (Unit 8 Basic, Foss) te destilaciju i titraciju u uređaju za automatsku titraciju i destilaciju (Kjeltec 8400, Foss). Udio kolagena izračunat je nakon određivanja udjela hidroksiprolina spektrofotometrijskom metodom prema normi HRN ISO 3496:1999. Udjeli mineralnih komponenata određeni su internim analitičkim metodama i to udio natrija i kalcija titracijskom metodom a udio fosfora spektrofotometrijskom metodom uz uporabu spektrofotometra (DR/4000U, Hach).

#### Analiza teških metala

Priprema ribljeg tkiva (prosječne odvage 0,5 g) za određivanje sadržaja teških metala provedena je mokrim spaljivanjem u mikrovalnoj pećnici (Multiwave 3000, Anton Paar) dodavanjem 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) i 4 mL HNO<sub>3</sub> (65%). Uzorci s dodanim reagensima za mikrovalnu razgradnju u teflonskim posudicama stajali su najmanje 1 h na sobnoj temperaturi. Mineralizirani uzorci su razrijeđeni ultračistom vodom (Milli-Q Millipore, 18,2 MΩcm) u odmjernim tikvicama od 25 mL. Koncentracije Pb, Cd i As određene su atomskim ap-

<sup>1</sup> dr. sc. Ana Vulić, dipl. ing., viša asistentica; doc. dr. sc. Jelka Pleadin, dipl. ing., znanstvena savjetnica; dr. sc. Nina Peršić, dipl. ing., znanstvena novakinja, Hrvatski veterinarski institut, Laboratorij za analitičku kemiju, Savska 143, Zagreb

<sup>2</sup> dr. sc. Tanja Bogdanović, dipl. ing., viša asistentica, Veterinarski zavod Split, Laboratorij za analitičku kemiju i rezidue, Poljička cesta 33, Split

<sup>3</sup> dr. sc. Snježana Zrnčić, dr. med. vet., viša znanstvena suradnica; dr. sc. Dražen Oraić, dr. med. vet., viši znanstveni suradnik, Hrvatski veterinarski institut, Laboratorij za patologiju riba, Savska 143, Zagreb

sorpcijskim spektrometrom, Analyt 800 (Perkin Elmer) sa Zeeman-ovom korekcijom, primjenom grafitne tehnike i mjerenjem apsorpcije pri valnim duljinama 283,3 nm za Pb, 228,8 nm za Cd i 193,7 nm za As. Živa je određivana hidridnom tehnikom, primjenom sustava FIAS-100 (Perkin Elmer) opremljenim s automatskim uzorkovnjem. Svi dobiveni rezultati predstavljaju srednju vrijednost tri određivanja i izraženi su u mg/kg.

#### Podnošljivi tjedni unos teških metala

Vrijednosti podnošljivog tjednog unosa - PTU (eng. *provisional tolerable weekly intake*, PTWI) za teške metale (Cd, Pb, Hg i As) (Tablica 1.) poslužile su u procjeni ljudske izloženosti navedenim toksikantima uslijed konzumacije ribe. Za prehrambeno izlaganje pojedinom teškom metalu primijenjen je sljedeći izračun:

Prehrambeno izlaganje teškom metalu = (koncentracija metala x prosječna prehrambena potrošnja) / (tjelesna masa)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sukladno pristupu Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO) vrijednosti PTU izražene su za osobu prosječne mase 60 kg.

Prosječna godišnja potrošnje morske i slatkovodne ribe po članu kućanstva u RH iznosila je 7,5 kg (Priopćenje DZS, 2011). Iz godišnje potrošnje ribe izražena je tjedna potrošnja, odnosno 144,2 g ribe/osobi/tjedno.

#### Validacija analitičkih metoda

Validacija analitičkih metoda korištenih pri određivanju kemijskog sastava provedena je u skladu sa zahtjevima Pravilnika o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata (N.N. 2/2005), uz upotrebu certificiranih referentnih materijala (TO 149, FAPAS) te određivanjem

Tablica 1. Podnošljivi tjedni unos teških metala (FAO/WHO, 2004, 2011)

Teški metal	PTU µg/kg TM <sup>3</sup>
Anorganski arsen	U postupku nove procjene, stara vrijednost od 15 ukinuta
Ukupna živa	5
Olovo <sup>1</sup>	21
Kadmij <sup>2</sup>	25

<sup>1</sup> Za olovo postoji samo preporuka o podnošljivom tjednom unosu (FAO/WHO, 2011)

<sup>2</sup> Za kadmij se izražava podnošljivi mjesečni unos - PMU u µg/kg tjelesne mase temeljem (FAO/WHO, 2011)

<sup>3</sup> PTU µg/kg TM, podnošljivi tjedni unos u mikrogramima po kilogramu tjelesne mase

ponovljivosti, unutarlaboratorijske obnovljivosti i istinitosti. Točnost metoda za određivanje teških metala provjerena je primjenom certificiranog referentnog materijala za Pb, Cd i As (BCR 185, EC-JRC-IRMM) te za Hg (BCR 463, EC-JRC-IRMM). Kontrola kvalitete rezultata tijekom analize provedena je analizom radnih otopena standarda Pb, Cd, As i Hg (Merck) nakon svakog desetog uzorka.

#### Statistička analiza

Statistička analiza provedena je primjenom računalnih programa Statgraphics® Plus v. 5.1 Professional (Manugistics, Inc., Rockville, Md) i Statistica Ver. 7 software (StatSoft Inc., Tulsa, OK, 1994-2004). Za utvrđivanje razlika u koncentracijama teških metala između uzoraka s različitih proizvodnih područja primijenjen je test najmanje značajnih razlika, LSD (eng. „Least Significant Difference“) dok je za testiranje razlika u kemijskom sastavu korišten ANOVA test.

#### Rezultati i rasprava

##### Kemijski sastav

Ranija istraživanja kemijskog sastava mesa lubina i komarče iz uzgoja i slobodnog ulova pokazala su da postoji značajna razlika u sadržaju masti, bjelančevina, vode te kolagena između jedinki iz uzgoja i slobodnog ulova (Periago i sur., 2005; Gigorakis i sur., 2002).

U Tablici 2. prikazane su srednje vrijednosti kemijskog sastava mesa

komarče iz uzgoja te slobodnog ulova.

Prosječan kemijski sastav mesa komarče iz slobodnog ulova iznosio je 78,31% vode, 20,02% bjelančevina, 0,70% masti i 0,84% kolagena. Zastupljenost ukupnih mineralnih komponenata (pepeo) iznosila je 1,48%, dok je udio pojedinih minerala iznosio: 0,24% fosfora, 0,067% kalcija i 0,234% natrija. U odnosu na jedinke iz slobodnog ulova kod uzgojnih jedinki određen je statistički značajno niži ( $p < 0,05$ ) sadržaj vode i kolagena dok je udio masti bio statistički značajno viši. Prosječan kemijski sastav mesa komarče iz uzgoja iznosio je 72,94% vode, 20,16% bjelančevina, 5,78% masti i 0,54% kolagena, zastupljenost ukupnih mineralnih komponenata (pepeo) iznosila je 1,38% dok je udio pojedinih minerala iznosio 0,23% fosfora, 0,044% kalcija i 0,125% natrija. Dobiveni rezultati u skladu su sa istraživanjem Gigorakis i sur., 2002 u kojem je također utvrđena statistički značajno veći sadržaj masti kod komarče iz uzgoja, a u odnosu na jedinke iz slobodnog ulova. U istraživanju Gigorakis i sur., kao i našem istraživanju, udio masti u mesu komarče iz uzgoja bio je 8 puta veći u odnosu na jedinke iz slobodnog ulova. S obzirom da ne postoji statistički značajna razlika u sadržaju bjelančevina između jedinki iz ulova i uzgoja manji sadržaj vode kod uzgojnih jedinki rezultat je većeg sadržaja masti i obrnuto. Analiza ukupnih mineralnih komponenata (pepeo),

Tablica 2. Srednje vrijednosti kemijskog sastava mesa komarče iz uzgoja i slobodnog ulova

Table 2 Mean values of the chemical composition for meat of wild and cultured sea bream

Parametar (%) Parametar (%)	ULOV / WILD		UZGOJ / CULTURED	
	Srednja vrijednost Mean (n=15)	SD	Srednja vrijednost Mean (n=15)	SD
Voda/ Water	78,31 <sup>*</sup>	0,29	72,94 <sup>*</sup>	1,12
Bjelančevine / Protein	20,02	0,12	20,16	0,14
Mast / Fat	0,70 <sup>*</sup>	0,20	5,78 <sup>*</sup>	0,95
Kolagen / Collagen	0,84 <sup>*</sup>	0,29	0,54 <sup>*</sup>	0,11
Pepeo / Ash	1,48	0,05	1,38	0,03
Fosfor / Phosphorus	0,24	0,01	0,23	0,01
Kalcij / Calcium	0,067	0,014	0,044	0,012
Natrij / Sodium	0,234	0,012	0,125	0,033

\* statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) / statistically significant different ( $p < 0,05$ )

Tablica 3. Srednje vrijednosti kemijskog sastava mesa lubina iz uzgoja i slobodnog ulova.

Table 3 Mean values of the chemical composition for meat of wild and cultured sea bass

Parametar (%) Parametar (%)	ULOV / WILD		UZGOJ / CULTURED	
	Srednja vrijednost Mean (n=15)	SD	Srednja vrijednost Mean (n=15)	SD
Voda / Water	79,77 <sup>*</sup>	1,37	71,94 <sup>*</sup>	1,81
Bjelančevine / Protein	17,93 <sup>*</sup>	0,11	19,89 <sup>*</sup>	0,16
Mast / Fat	1,70 <sup>*</sup>	1,20	7,42 <sup>*</sup>	1,81
Kolagen / Collagen	0,71 <sup>*</sup>	0,02	0,47 <sup>*</sup>	0,02
Pepeo / Ash	1,24	0,00	1,39	0,08
Fosfor / Phosphorus	0,21	0,00	0,23	0,02
Kalcij / Calcium	0,056	0,017	0,061	0,023
Natrij / Sodium	0,079	0,003	0,078	0,005

\* statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) / statistically significant different ( $p < 0,05$ )

kao i pojedinih minerala, pokazala je da ne postoji statistički značajna razlika ( $p > 0,05$ ) u udjelu ovih komponenata između uzgojenih jedinki i jedinki iz slobodnog ulova.

U Tablici 3. prikazane su srednje vrijednosti kemijskog sastava mesa lubina iz uzgoja te slobodnog ulova.

Analizom mesa lubina utvrđeno je da jedinke iz uzgoja imaju statistički značajno manji ( $p < 0,05$ ) udio vode i kolagena (71,94 % i 0,47%) u od-

nosu na jedinke iz ulova gdje je taj udio iznosio 79,77% odnosno 0,71%. Udio bjelančevina i masti također se statistički značajno razlikovao. Kod jedinki iz uzgoja udio bjelančevina i masti iznosio je 19,89% i 7,42% dok su kod jedinki iz ulova te vrijednosti bile statistički značajno manje ( $p < 0,05$ ) i iznosile su 17,93% i 1,70%. Udio masti kod jedinki iz uzgoja bio je 4 puta veći u odnosu na ribu iz slobodnog ulova. Zastupljenost ukupnih mineralnih komponenata (pepeo) kod jedinki iz ulova iznosila

je 1,24%, a udio pojedinih minerala bio je: 0,21% fosfora, 0,056% kalcija i 0,079% natrija, dok su kod jedinki iz uzgoja te vrijednosti bile: 1,39% pepela, 0,20% fosfora, 0,023% kalcija i 0,005% natrija. Usporedbom sadržaja ukupnih mineralnih komponenata (pepeo) kao i pojedinih minerala nije utvrđena statistički značajna razlika između jedinki iz uzgoja i slobodnog ulova.

#### Količina teških metala

Utvrđene srednje vrijednosti koncentracije olova (Pb), kadmija (Cd), žive (Hg) i arsena (As) prikazane su u Tablici 4.

Količina Pb i Cd određena u ovom istraživanju iznosila je 0,039±0,004 mg/kg odnosno 0,003±0,002 mg/kg kod jedinki iz ulova te 0,065±0,023 mg/kg odnosno 0,007±0,003 mg/kg kod jedinki iz uzgoja. Sve vrijednosti, kod obje vrste ribe, bile su manje od najvećih dopuštenih količina (NDK) propisanih Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Anon., 2008, Anon., 2011). Količina olova i kadmija u uzorcima lubina bila je slična ili nešto manja u odnosu na vrijednosti dobivene u istraživanjima Dural i sur., 2007, Fernandes i sur., 2007, Sirot i sur., 2009 te Ferreira i sur., 2010. Statističkom analizom utvrđeno je da ne postoji značajna razlika u količini Pb i Cd unutar uzoraka iste vrste kao ni između uzoraka lubina i komarče neovisno o podrijetlu jedinki. Prijašnjim istraživanjima (Kraal i sur., 1995; Berntsen i sur., 2001; Ferreira i sur., 2010) utvrđeno je da se Cd prvenstveno kumulira u utrobi ribe (crijevo, jetra, bubreg), dok je njegova kumulacija u mišiću ribe uslijed prehrane niska (2–6%) (Cincier i sur., 1998). Biokumulacija olova u morskih organizama također je niska (Dietz i sur., 1996), a unutrašnji organi, posebno kosti i koža, predstavljaju glavna mjesta kumulacije, dok je kumulacija u ribljem mišiću uslijed prehrane mala ili je nema (Somero i sur.,

1977). Rezultati ovog istraživanja u smislu akumulacije Cd i Pb u ribljem mišiću u skladu su sa provedenim istraživanjima.

U uzorcima iz slobodnog ulova obiju ribljih vrsta utvrđena je povećana količina ukupne žive u odnosu na vrijednost određenu Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Anonimno, 2008, 2011), a koja iznosi 0,5 mg/kg. Povećana količina Hg u jedinkama iz slobodnog ulova može se pripisati načinu prehrane ispitivanih ribljih vrsta. Odrasle jedinke lubina pripadaju top-predatorima koji se hrane škampima, rakovima, lignjama i malim ribama kod kojih je također utvrđena povećana količina teških metala (Ferreira i sur., 2010). Rezultati dobiveni ovim istraživanjem upućuju na značajnost prehrane kao jednog od ključnih faktora akumulacije teških metala u mišićnom tkivu lubina. Nadalje, komarča se temeljem načina prehrane svrstava u mesožderu (Fisher i sur., 1987), a dvojušturmi mekušci (prevladavaju glavni izvor hrane jednako kao i kod lubina).

U cilju kontrole hrane i procjene unosa metala u organizam Svjetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization*, WHO) i Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (*Food and Agriculture Organization*, FAO) donijele su preporuke o podnošljivom tjednom/mjesečnom unosu ukupne žive, kadmija, olova i anorganskog arsena. Uvrštavanjem srednjih vrijednosti količina metala u izračun prehranobenog izlaganja svakom pojedinom metalu, osim arsena, nisu utvrđene prekoračene vrijednosti podnošljivog tjednog unosa. Međutim, podaci o prosječnoj potrošnji ribe u RH, temeljem Priopćenja Državnog zavoda za statistiku, izraženi su kao ukupna potrošnja morske i slatkovodne ribe. Također, potrošnja ribe

**Tablica 4.** Koncentracija (srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija) olova (Pb), kadmija (Cd), žive (Hg) i arsena (As) u uzorcima lubina i komarče iz slobodnog ulova i uzgoja.

**Table 4** Concentration (mean  $\pm$  standard deviation) of lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and arsenic (As) in samples of cultured and wild sea bass and sea bream

Teški metal Heavy metal	LOD <sup>1</sup> (mg/kg)	NDK <sup>2</sup> (mg/kg)	Lubin / Sea bass		Komarča / Sea bream	
			ulov wild (mg/kg)	uzgoj cultured (mg/kg)	ulov wild (mg/kg)	uzgoj cultured (mg/kg)
Pb	0,003	0,3	0,039	0,065	0,090	0,134
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
			0,004	0,023	0,040	0,134
Cb	0,0005	0,05	0,003	0,007	0,007	0,009
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
			0,002	0,003	0,002	0,007
Hg	0,004	0,5	0,853	0,113	0,500	0,065
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
			0,121	0,013	0,187	0,051
As	0,001	- <sup>3</sup>	1,316	0,298	6,849	0,375
			$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
			0,046	0,086	0,108	0,054

<sup>1</sup> LOD - limit detekcije metode; LOD - limit of detection

<sup>2</sup> NDK - najveća dopuštena količina temeljem Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Anon. 2008; Anon. 2011); ML - maximum level

<sup>3</sup> NDK vrijednost za arsen nije definirana Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Anon. 2008; Anon. 2011); ML - maximum level

u RH varira u odnosu na geografsko područje te prehrambene navike stanovništva. Tako su primjerice Buzina i sur. (1989) utvrdili da više od 77% očne populacije RH konzumira i do 3-7 obroka hrane morskog podrijetla tjedno.

Utvrđena je statistički značajna razlika u količini Hg ( $p < 0,05$ ) uzgojnih uzoraka lubina i komarče u odnosu na uzorke iz slobodnog ulova te su uzorci iz slobodnog ulova obiju ispitivanih vrsta sadržavali 7,5 puta veće količine Hg u odnosu na uzorke iz ribogojilišta. Određena količina ukupnog arsena bila je veća u primjeraka iz slobodnog ulova obiju ispitivanih vrsta i iznosila je 1,316  $\pm$  0,046 mg/kg za lubina te 6,849  $\pm$  0,108 mg/kg za komarču, ali anorganski arsen (skupina 1, koji je kancerogen za ljude) je obično vrlo nizak u riba (Kholmeyer i sur., 2002) i ne predstavlja značajan zdravstveni rizik (EFSA, 2005). Također, utvrđena je statistički značajna razlika u količini As između jedinki iz ulova i uzgoja kao i između poje-

dinih ribljih vrsta. Kod uzoraka komarče iz ulova određena je 18 puta veća količina As u odnosu na uzorke iz uzgoja dok je kod uzoraka lubina ta vrijednost bila 4 puta veća.

#### Zaključak

Analizom kemijskog sastava mesa lubina i komarče utvrđeno je da postoje značajne razlike u količini masti između jedinki iz ulova i uzgoja. Količina masti u mesu lubina i komarče iz uzgoja bila je 4 odnosno 8 puta veća u odnosu na količinu masti u mesu tih ribljih vrsta iz slobodnog ulova. Utvrđene količine teških metala u ovome istraživanju ukazuju kako različite prehrambene navike jedinki iste vrste doprinose akumulaciji metala kroz prehrambeni lanac. Količine Cd i Pb bile su manje od najvećih dopuštenih količina (NDK) propisanih hrvatskim i EU pravilnicima, dok je količina Hg u uzorcima lubina i komarče iz slobodnog ulova bila veća od NDK, ukazujući na zdravstvenu neispravnost određenih jedinki. Budući da sadržaj teških me-

tala u mišićnom tkivu riba može varirati u ovisnosti o vrsti, spolu, starosti, godišnjem dobu, načinu prehrane i dostupnosti hrane, u cilju cjelovite procjene potencijalnih opasnosti uslijed konzumacije navedenih vrsta riba potrebno je provesti opsežnije istraživanje, uzimajući u obzir navedene čimbenike.

#### Literatura

- Abbas, K. A., B. Mohamed, B. Jamilah, M. Ebrahimian (2008): A Review on Correlations between Fish Freshness and pH during Cold Storage. *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 4 (4), 416-421.
- Anonimno (2008): Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154, 2008)
- Anonimno (2011): Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 78, 2011)
- Anonimno (2012): Morsko ribarstvo u 2011. godini. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske 1.4.1.
- Anonimno (1999): HRN ISO 937:1999 standard. Meso i mesni proizvodi - Određivanje količine dušika.
- Anonimno (1999): HRN ISO 1443:1999 standard. Meso i mesni proizvodi - Određivanje ukupne količine masti.
- Anonimno (1997): ISO 1442:1997 standard. Meat and meat products - Determination of moisture content.
- Anonimno (1998): ISO 936:1998 standard. Meat and meat products - Determination of total ash.
- Anonimno (1994): HRN ISO 3496:1994 standard. Meso i mesni proizvodi - Određivanje količine hidroksiprolina.
- Bertssen MHG, O.B. Aspholm, K. Hylland, S.E. Wendelaa Bonga, A-K. Lundebye (2001): Tissue metallothionein, apoptosis and cell proliferation responses in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) parr fed elevated dietary cadmium. *Comp. Biochem. Physiol.* C128, 299-310.
- Bilandžić, N., M. Sedak, M. Dokić (2010): Koncentracije olova, žive i bakra u tri vrste riba Jadranskog mora. *Vet. stanica* 41 (2), 93-101.
- Blanuša, M., D. Jurešić (2001): Lead, Cadmium, and mercury dietary intake in Croatia. *Arch. Hig. Rada Toksikol.* 52, 229-237.

- Buzina, R., K. Subotčanec, J. Vukušić, J. Sapunar, K. Antonić, M. Zorica (1989): Effect of industrial pollution on seafood content and dietary intake of total and methylmercury. *Sci. Total Environ.* 78, 45-57.
- Cincier D.C. M. Petit-Ramel, R. Faure, M. Bortolato (1998): Cadmium accumulation and metallothionein biosynthesis in *Cyprinus carpio* tissues. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 793-9.
- Dietz R, F. Riget, P. Johansen (1996): Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *Sci. Tot. Environ.* 186, 67-93.
- Doganoc, D.Z. (1995): Heavy metals concentrations in fresh-water and marine fishes in period 1982-1993. *Zbornik Biotehničke fakultete Univerze v Ljubljani*, 66, 89-97.
- Dural, M., M.Z.L. Göksu, A. Akif Özak, B. Derici (2007): Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chem.* 102, 415-421.
- EFSA (European Food Safety Authority), 2005. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Parliament related to the safety assessment of wild and farmed fish. *EFSA J.* 236, 1-118.
- Erkan, N., Ö. Özden (2007): Proximate composition and mineral contents in aqua cultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*), sea bream (*Sparus aurata*) analyzed by ICP-MS. *Food Chem.* 102, 721-725.
- FAO/WHO (2004): Joint Expert Committee on Food Additives. Summary Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA1956-2003). (First through sixty-first meetings). Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization, ILSI Press International Life Sciences Institute.
- Dostupno na: <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/publications/reports/en/index.html> ili <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/summaries/en/index.html> Pristupljeno: 01.06.2012.
- FAO/WHO (2011): Evaluation of certain food additives and contaminants (Seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 960. Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization, ILSI Press International Life Sciences Institute.

- Dostupno na: <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/publications/reports/en/index.html> ili <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/summaries/en/index.html> Pristupljeno: 01.06.2012.
- Ferreira, M., M. Caetano, P. Antunes, J. Costa, O. Gil, N. Bandarra, P. Pousa-Ferreira, C. Vale, M.A. Reis-Henriques (2010): Assessment of contaminants and biomarkers of exposure in wild and farmed seabass. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 579-588.
- Fernandes, D., C. Porte, M.J. Bebião (2007): Chemical residues and biochemical responses in wild and cultured European sea bass (*Dicentrarchus labrax*, L.). *Environ. Res.* 103, 247-256.
- Fisher, W., M.L. Bauchot, M. Scherider (Eds.), Fiches FAO Identification des Espèces Pour le Besoins de la Pêche. (Révision 1). Méditerranée et mer Noire. Zone de pêche 37. Rome, FAO, vol. 2, (1987) pp. 761-1530.
- Grigorakis, F., M.N. Alexis, K.D.A. Taylor, M. Hole (2002): Comparison of wild and cultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*); composition, appearance and seasonal variations. *Int. J. Food Sci. Tech.* 37, 477-484.
- Kholmeyer, U., J. Kuballa, E. Jantzen (2002): Simultaneous separation of 17 inorganic and organic arsenic compounds in marine biota by means of high-performance liquid chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16, 965-974.
- Kovačević, D. (2001): Kemija i tehnologija mesa i ribe. Sveučilište Josipa Jurja Štrosmajera, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2001.
- Kraal, M.H., M.H. Kraak, C.J. deGroot, C. Davids (1995): Uptake and tissue distribution of dietary and aqueous cadmium by carp (*Cyprinus carpio*). *Ecotox. Environ. Safety* 31, 179-83.
- Krajnović-Ozretić, M., B. Ozretić, I. Šterbić (1992): utjecaj hrane na rast, kemijski sastav i neke hematološko-biokemijske karakteristike lubina (*Dicentrarchus labrax* L.) u kaveznom uzgoju. *Vet. Arhiv* 62 (1), 51-61.
- Mahan, L.K., S., Escott-Stump (2004): Krause's Food, nutrition & Diet Therapy. Saunders, Philadelphia, 2004.
- Mandić, M.L. (2007): Znanost o prehrani. Sveučilište Josipa Jurja Štrosmajera, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2007.
- Mikac, N., M. Picer (1985): Mercury distribution in a polluted marine area. Concentrations

### Comparison of chemical composition and content of heavy metals in meat of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and gilt-head sea bream (*Sparus aurata*)

#### Summary

The aim of this research was to compare chemical composition and content of heavy metals in the meat of sea bass and gilt-head sea bream, both in farmed fish and from free fishing. A total of 30 samples of gilt-head sea bream and 30 samples of sea bass of commercial size, out of which half the samples were farmed fish and the other half were from free fishing. Chemical composition analyses have shown that in both kinds of fish there is a statistically significant difference in content of water, protein, fat and collagen between the samples from free fishing and farmed fish. There was determined four times, i.e. eight times higher content of fat in the meat of farmed samples of sea bass and gilt-head sea bream in comparison to samples of farmed fish. Contents of heavy metals, cadmium (Cd) and lead (Pb) with both fish species and regardless of the origin of fish, were lower than the maximum quantities allowed proscribed by Croatian and EU regulations. As opposed to the quantities of Cd and Pb, the quantity of mercury (Hg) determined in certain samples of both fish species from free fishing was higher than maximum quantity allowed, indicating to the fact that some samples were not safe for consumption. Considering the fact that the content of heavy metals in muscle tissue of fish can vary depending on species, sex, age, season, diet and food availability, in the goal of the total assessment of potential dangers due to consumption of the above-mentioned fish species, it is necessary to conduct a more detailed research, taking into account the listed factors.

**Keywords:** chemical composition, heavy metals, sea bass, gilt-head sea bream

### Vergleich der chemischen Zusammensetzung und der Inhaltsmenge der schweren Metalle im Fleisch von Seebarsch (*Dicentrarchus labrax*) und Goldbrasse (*Sparus aurata*) aus der Zucht und aus dem freien Fang

#### Zusammenfassung

Der Zweck dieser Untersuchung war, den Vergleich der chemischen Zusammensetzung und der Inhaltsmenge der schweren Metalle im Fleisch von Seebarsch und Goldbrasse aus der Zucht und aus dem freien Fang zu machen. Insgesamt wurden 30 Muster Seebarsch und 30 Muster Goldbrasse von Konsumgröße analysiert, die Hälfte davon war aus der Zucht und die andere Hälfte aus dem freien Fang. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung hat gezeigt, dass bei beiden Fischarten ein statistisch bedeutender Unterschied hinsichtlich Wassergehalt, Eiweißstoffgehalt, Fett und Kollagen bei dem Fisch aus der Zucht und aus dem freien Fang besteht. Es wurde für beide Sorten eine 4 bis 8 Mal größere Fettmenge im Fleisch von Fischen aus der Zucht als im Fleisch von Fischen aus dem freien Fang festgestellt. Die Menge von Schwermetallen Cadmium (Cd) und Blei (Pb) war bei beiden Sorten niedriger als die kroatischen und die EU Vorschriften als Größtmenge vorschreiben, u.zw. ohne Rücksicht darauf, ob die Fische aus der Zucht oder aus dem freien Fang stammten. Zum Unterschied von Cd und Pb Mengen, war die festgestellte Quecksilbermenge (Hg) in manchen Mustern beider Fischarten aus dem Fang größer als NDK, was auf die gesundheitliche Unrichtigkeit einiger Einzelproben hinweist. Da der Inhalt von Schwermetallen im Muskelgewebe der Fische variieren kann, u.zw. in Bezug auf Sorte, Geschlecht, Alter, Jahreszeit, Nahrung und Nahrungszugänglichkeit, ist es nötig bei angeführten Fischarten umfangreiche Untersuchungen durchzuführen. Dies erweist sich als Schlüsselfolgerung wegen der potentiellen Gefahren hinsichtlich des Konsums der angeführten Fischarten.

**Schlüsselwörter:** chemische Zusammensetzung, Schwermetalle, Seebarsch (*Dicentrarchus labrax*), Goldbrasse (*Sparus aurata*)

### Confronto tra la composizione chimica e la quantità di metalli pesanti Nella carne di branzino (*Dicentrarchus labrax*) e di orata (*Sparus aurata*) dall'allevamento e dalla pesca libera

#### Sommario

Lo scopo di questa ricerca era paragonare la composizione chimica e la quantità di metalli pesanti nella carne di orata e quella di branzino dall'allevamento e dalla pesca libera. Sono stati analizzati 30 campioni di branzino e 30 campioni di orata, di misura consumo, la metà delle quali proveniva dall'allevamento e l'altra dalla pesca libera. Le analisi del contenuto chimico hanno mostrato che da tutti i due i tipi di pesce c'era una notevole differenza in statistica nella quantità dell'acqua, delle proteine, dei grassi e del collagene tra le entità dalla pesca e quelle dall'allevamento. È stata rivelata da 4 a 8 volte maggiore quantità dei grassi nella carne delle entità d'orata e branzino dall'allevamento rispetto alle entità dalla pesca. Le quantità di metalli pesanti, il cadmio (Cd) e il piombo (Pb), da ambedue i tipi di pesce, e indipendentemente dalla loro provenienza, erano minori dalle quantità massime consentite prescritte nei regolamenti croati e dell'Unione europea. A differenza della quantità del cadmio e del piombo, la quantità del mercurio (Hg) determinata in certi campioni di tutte e due i tipi di pesce dall'allevamento era maggiore della quantità massima consentita, e questo vuol dire che certe entità non erano conformi alla sicurezza sanitaria. Siccome il contenuto di metalli pesanti nel tessuto muscolare può variare rispetto al tipo, sesso, età, stagione, regime alimentare e del cibo accessibile, bisogna fare degli studi più dettagliati che, allo scopo di valutazione del pericolo potenziale del consumo di branzino e orata, prenderanno in considerazione i suddetti indicatori.

**Parole chiave:** composizione chimica, metalli pesanti, branzino, orata

of methylmercury in sediments and some marine organisms. *Sci. Tot. Environ.* 43, 27-39.

**Ozumi, E., L. Dhaskali, J. Abeshi, M. Zogaj, I. Hazrini, D. Beqiraj, F. Latifi** (2010): Heavy metals in fish from public consumption and consumer protection. *Natura Montenegrina.* 9 (3), 843-851.


**Somero G., T. Chow, P. Yancey, C. Snyder**

(1977): Lead accumulation rates in tissues of the estuarine teleost fish *Gillichthys mirabilis*: salinity and temperature effects. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 337.

**Sirov, V., T. Guérin, J.L. Voltaire, J.C. Leblanc** (2009): Dietary exposure and biomarkers of arsenic in consumers of fish and shellfish from France. *Sci. Total Environ.* 407, 1875-1885.

**Zrnčić, S.** (1999): Patomorfološka, epizootološka i bakteriološka istraživanja vibrioze lubina (*Dicentrarchus labrax* L.) iz uzgoja u hrvatskom priobalju. *Disertacija. Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.*

Dostavljeno: 12.9.2012.

Prihvaćeno: 21.9.2012. 

## Trend analysis of the dead on arrival and condemnation causes of broiler chickens from farm Lieskovec (The Slovak Republic) in the years 2006 – 2010

Olga Luptáková<sup>1</sup>, Jozef Nagy<sup>2</sup>, Peter Popelka<sup>3</sup>, Olga Ondrašovičová<sup>2</sup>, Alena Nagyová<sup>2</sup>

scientific paper

#### Summary

The influence of transport distance and temperature on the dead on arrival and condemnation causes of broiler chickens from a small farm Lieskovec (Slovak Republic) in the period 2006-2010 was evaluated. The results showed significant increase in dead on arrival and condemnation percentage in relation to the transport distance and season. The average percentage of the dead on arrival throughout the whole period was 0.209% (0.031 to 0.702%) and the average percentage of condemnation was 0.524% (0.041 to 1.422). The most common causes of condemnation were cyanosis, birds slaughtered in agony, breaking of the legs and wings and cachexy.

**Key words:** slaughter poultry, transport, dead on arrival, condemnation

#### Introduction

The interest in the welfare of food-producing animals throughout the European Union (EU) continues to increase and the perceived 'welfare status' of the animal from which food is produced is now seen as a part of product quality (Haslam, 2008). Numerous farm animal welfare problems can be measured in the slaughter plant where it is easy to observe large numbers of animals or birds. Many problems that are detrimental to animal welfare which occur also during transport and handling can be scored at the plant (Grandin, 2010). The problems can be evaluated according to the body condition score; lameness measure; body lesions caused by poor housing or disease; broken wings and legs on chicken and turkeys; dead animals on arrival at the slaughter plant; dirty soiled livestock and poultry, and scoring of

bruised carcasses (Grandin, 2010).

The Council Regulation No 1/2005 on the protection of animals during transport and related operations will apply to the transport of live vertebrate animals carried out within the Community, including the specific checks to be carried out by officials on consignments entering or leaving the custom territory of the Community.

In the context of the controls performed under the Regulation (EC) No 854/2004, the official veterinarian will evaluate the results of the post mortem inspection to identify other possible indications of poor welfare conditions such as abnormal levels of contact dermatitis, parasitism and systemic illness in the holding or the unit of the house of the holding of origin. If the mortality rate or the results of the post mortem inspec-

tion are consistent with poor animal welfare conditions, the official veterinarian will communicate the data to the owner or keeper of the animals and to the competent authority. Appropriate actions will be taken by the owner or the keeper of the animals and by the competent authority (Council Directive 2007/43/EC).

The aim of this study was to evaluate the influence of transport distance and season on the dead on arrival of broiler chickens and the results of the post mortem inspection.

#### Material and methods

Broiler chickens were fattened on the poultry farm Lieskovec (The Slovak Republic). Poultry farm capacity is 47 000 – 50 000 birds (hybrid Ross 308) per fattening period. Feeding lasted approximately 40 days and cycles were repeated 5 times a year.

<sup>1</sup> Olga Luptáková, DVM, District Veterinary and Food Administration Zvolen, The Slovak Republic;

<sup>2</sup> Jozef Nagy, PhD, full professor; Peter Popelka, PhD, Assoc. prof.; Olga Ondrašovičová, full professor; Alena Nagyová, DVM., PhD., University of Veterinary Medicine and Pharmacy in Košice, The Slovak Republic;

Corresponding author: Prof. Dr. Jozef Nagy, PhD., University of Veterinary Medicine and Pharmacy in Košice, Komenského 73, 041 81 Košice, The Slovak Republic - Tel. +421 915 984 010 - Fax: +421 55 671 1674 - E-mail: nagy@uvf.sk