

## Procjena rizika od unosa hranom ostataka teških metala iz konzervi sardina (*Sardina pilchardus Walbaum, 1792*) koji se koristi za potrebe Oružanih snaga Republike Hrvatske

Pinter, N.<sup>1</sup>, Ž. Cvrtila-Fleck<sup>2</sup>, L. Kozaciński<sup>3</sup>, B. Njari<sup>1</sup>, R. Čož Rakovac<sup>1</sup>, N. Topić Popović<sup>3</sup>

znanstveni rad

### Sažetak

U nadzorima kvalitete konzervi sardina (*Sardina pilchardus Walbaum, 1792*) za potrebe Oružanih snaga Republike Hrvatske koji se obavljao na mjestu proizvodnje pretraženo je ukupno 27 uzoraka ( $n = 27$ ) radi analize na prisutnost teških metala. Prosječna koncentracija olova iznosila je  $0,077 \pm 0,0816 \text{ mg/kg}$ , kadmija  $0,0194 \pm 0,014 \text{ mg/kg}$ , kadmija žive ( $x$ ) iznosila je  $0,067 \pm 0,0369 \text{ mg/kg}$ , arsena  $0,775 \pm 1,006 \text{ mg/kg}$  ( $n=27$ ). Također u uzorcima konzervi ( $n=12$ ), utvrđeno je prosječno  $11,054 \pm 9,051 \text{ mg/kg}$  cinka. Količina bakra je bila  $1,897 \pm 0,826 \text{ mg/kg}$  ( $n=11$ ), dok je utvrđena prosječna koncentracija željeza iznosila  $12,73 \pm 6,5 \text{ mg/kg}$ . Od 27 uzoraka utvrđena je korelacija između količine olova i kadmija ( $r = 0,75388$ ,  $p < 0,01$ ) te između olova i arsena ( $r = -0,3985$ ,  $p < 0,05$ ). U 11 uzoraka postojala je korelacija između količine olova i arsena ( $r = -0,7503$ ,  $p < 0,01$ ) te arsena i željeza ( $r = -0,8542$ ,  $p < 0,01$ ). Utvrđena je korelacija između količine olova i željeza ( $r = 0,72634$ ,  $p < 0,05$ ) te kadmija i cinka ( $r = 0,62848$ ,  $p < 0,05$ ). Procijenjen tjedni unos (EWI) u konzervama sardina za olovo u konzervama sardina kretao se od  $0,0089 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $0,046 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti\* od PTWI za dobru skupinu „odrasli 25-54 godine“ iznosio je  $0,0336\%$ . Kvocijent ciljane opasnosti (THQ) kretao se od  $0,00031$  do  $0,00158$ , a ciljani karcinogeni rizik (TR) kretao se od  $0,0104 \times 10^{-9}$  do  $0,0535 \times 10^{-9}$ . EWI za kadmij kretao se od  $0,0037 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $0,019 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti PTWI bila je  $0,05\%$ . THQ kretao se od  $0,00051$  do  $0,0026$ . EWI za živu kretao se od  $0,014 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $0,070 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti PTWI iznosila je  $0,26\%$ . THQ bio je od  $0,00622$  do  $0,03196$ . EWI za arsen kretao se od  $0,069 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $0,357 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti PTWI iznosila je  $0,427\%$ . THQ kretao se od  $0,03187$  do  $0,16393$ , a TR za anorganski arsen kretao se od  $0,0143 \times 10^{-6}$  do  $0,0737 \times 10^{-6}$ . EWI za cink iznosio je od  $2,02 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $10,4 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti PTWI bila je  $0,36\%$ . EWI za bakar je iznosio od  $0,4 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $2,07 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti PTWI bila je  $0,076\%$ . EWI za željezo iznosio je od  $2,78 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do  $14,3 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , a razina dosegnutosti PTWI bila je  $0,325\%$ . Rezultati ispitivanja upućuju na zdravstveno ispravne konzerve sardina, u skladu s propisima Republike Hrvatske. Procjena karcinogenog rizika konzumacije konzervi sardina ukazuje da ne postoji zdravstveni rizik prema preporukama FAO/WHO.

**KLjučne riječi:** kvaliteta, riblje konzerve, Oružane snage Republike Hrvatske (OSRH)

### Uvod

Kontaminacija ribe teškim metalima može nastati tijekom njenog rasta i razvoja u vodi ili u industrijskoj proizvodnji prilikom prerade (Burger *et al.*, 2002; Tuzen i Soyak, 2007). Istraživanja su pokazala da riba akumulira teške metale u raznim organima i u različitim količinama (Bervoets *et al.*, 2001; De Mora *et al.*, 2004; Dural *et al.*, 2007). Olovo, živa, kadmij i arsen štetni su za zdravlje ljudi, a ribe su najvažniji izvori žive i arsena (Ikem i Egebor, 2005;

Khansari *et al.*, 2005; Sivaperumal *et al.*, 2007; Anon., 2010b, 2010d i 2011).

Olovo je veoma rasprostranjen otrov u okolišu. Sadržaj ribljih konzervi može biti kontaminiran olovom i u proizvodnji, prilikom lemljenja limenki (Voegborlo *et al.*, 1999; Reilly, 2002). Izloženost olovu može uzrokovati niz zdravstvenih problema u ljudi, od grčeva, zatajenja bubrega do kome (Voegborlo *et al.*, 1999; Ashraf *et al.*, 2006; Bilandžić *et al.*, 2011). Kadmij

je industrijski i ekološki загаđivač. Čovjek mu je izložen preko kontaminirane hrane (lisnato povrće, žitarice, meso i riba). U ribi se većinom apsorbira u CdCl<sub>2</sub>. Živa je jedan od najtoksičnijih metala i to u formi metilživa (CH<sub>3</sub>Hg), zatim arilni živi spojevi (fenilživa, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Hg) te živine soli, a najmanje je otrovna elementarna živa. Živa se akumulira u ribljem tkivu i najvažniji je izvor kontaminacije za čovjeka (Inskip i Piotrowski, 1985; Voegborlo *et al.*, 1999; Burger *et al.*, 2005; Khansari

Tablica 1: Radni parametri u određivanju teških metala

Teški metal	UVJETI ZA GRAFITNU TEHNIKU ATOMSKE APSORPCIJSKE SPEKTROMETRIJE (GFAAS) I SUSTAVA PROTOČNOG UBRIZGAVANJA (FIS) ZA Hg			
	Valna duljina (nm)	Protok argona (ml min <sup>-1</sup> )	Volumen uzorka (μL)	Modifikator (μL)
Olovo, Pb	283,3	250	20	5
Kadmij, Cd	228,8	250	20	5
Živa, Hg	253,7	50	500	-
Arsen, As	193,7	250	20	5
Bakar, Cu	324,8	250	20	5

Tablica 2: Pronađena koncentracija teških metala u certificiranom referentnom materijalu DORM-2 (dogfish muscle, NRC, Kanada)

Teški metal	PRONAĐENA KONCENTRACIJA TEŠKIH METALA U CERTIFICIRANOM REFERENTNOM MATERIJALU DORM-2 (dogfish muscle, NDC, Kanada)			
	Certificirana vrijednost (srednja vrijednost ± standardna greška; mg/kg mokre tež.; n = 5)	Izmjerena vrijednost (srednja vrijednost ± standardna greška; mg/kg mokre tež.; n = 5)	Oporavak (%)	Granica detekcije (LOD, mg/kg)
Olovo, Pb	0,065 ± 0,007	0,068 ± 0,009	104,6	0,005
Kadmij, Cd	0,043 ± 0,008	0,041 ± 0,011	95,4	0,0004
Živa, Hg	4,64 ± 0,26	4,55 ± 0,69	98,1	0,0004
Arsen, As	18 ± 1,1	16,8 ± 2,23	93,3	0,01
Bakar, Cu	2,34 ± 0,16	2,31 ± 0,24	98,7	0,0005

*et al.*, 2005; Castro-González i Méndez-Armenta, 2008). Prvi slučajevi trovanja prepoznati su kod konzumenata ribe zagađene metilživom u Japanu pod nazivom „bolest Minamata“ (Moore, 1991; Voegborlo *et al.*, 1999; El Mosehly, 2006). Uprava za hranu i lijekove (*engl. Food and Drug Administration, FDA*), Agencija za zaštitu okoliša (*engl. Environmental Protection Agency, EPA*), Organizacija za hranu i poljoprivredu FAO (*engl. Food and Agriculture Organization, FAO*) i Svjetska zdravstvena organizacija (*engl. World Health Organization, WHO*) su 2004. godine izdali naputak kojim se trudnicama, dojiljama i mladoj djeci preporučuje ograničen unos mesa tune do 360 g/tjedan, a najveća dopuštena količina (NDK) CH<sub>3</sub>Hg u konzerviranom mesu tune iznosi 1 ppm (mg/kg) (Anon., 2006 i 2007). Arsen je prirodni element koji se nalazi u tlu, vodi, zraku i hrani. Anorganski trovalentni As<sup>3+</sup> (arsenit) i pete-rovalentni As<sup>5+</sup> (arsenat) su najtoksič-

niji oblici pronađeni u hrani i vodi. Od strane EPA anorganski arsen prisutan u tlu i podzemnim vodama klasificiran je kao karcinogen za ljude (Anon., 2008b). U ribi se samo u vrlo malim količinama nalazi u anorganskom obliku (As<sup>3+</sup> i As<sup>5+</sup>), a većinom je prisutan u organskom obliku kao arsenobetain. Ljudi mogu biti izloženi arsenu unosom hrane i vode, a od hrane glavni izvor su ribe (Uneyama *et al.*, 2007). Organski arsen u ribi manje je toksičan od anorganskih oblika (Abernathy *et al.*, 2003). Bakar je esencijalni metal. Konzumacija ribe i ribljih proizvoda s velikom količinom bakra može uzrokovati toksični učinak u obliku dermatitisa, ciroze jetre i neuroloških bolesti (Storelli *et al.*, 2007). Izloženost visokim koncentracijama željeza može dovesti do brojnih posljedica po zdravlje ljudi (Ponka *et al.*, 2007).

Postoje mnoga izvješća o utvrđenim količinama teških metala u različitim

vrstama svježe ribe (Pujin *et al.*, 1990; Taryk *et al.*, 1991; Sharif *et al.*, 1991; Atta *et al.*, 1997; Voegborlo *et al.*, 1999; Ubillus *et al.*, 2000; Tuzen, 2003; De Mora *et al.*, 2004; Türkmen *et al.*, 2005; Franca *et al.*, 2005; Dalman *et al.*, 2006; Dural *et al.*, 2007; Sivaperumal *et al.*, 2007; Yilmaz *et al.*, 2007; Mendil *et al.*, 2010; Bilandžić *et al.*, 2011) i u ribljim konzervama (Voegborlo *et al.*, 1999; Ikem i Egebor, 2005; Khansari *et al.*, 2005; Ashraf *et al.*, 2006; Celik i Oehlen-schlager, 2007; Tuzen i Soyak, 2007; Storelli *et al.*, 2010; Mol, 2011; Shiber, 2011). Vieira *et al.* (2011) navode da se u mesu srdela izloženih u Atlantskom Oceanu prosječna količina olova razlikuje ovisno o spolu, pa u ženki iznosi  $0,0299 \pm 0,0381 \text{ mg/kg}$ , dok je kod mužjaka utvrđeno  $0,0540 \text{ mg/kg}$  olova. U istom je istraživanju količina kadmija u ženki iznosila  $0,0064 \pm 0,0036 \text{ mg/kg}$ , a u mužjaka je bila  $0,0050 \pm 0,0021 \text{ mg/kg}$ . Količina žive u ženki iznosila je prosječno  $0,0187 \pm 0,005 \text{ mg/kg}$ , a u mužjaka je bila  $0,0176 \pm 0,004 \text{ mg/kg}$ . Također, utvrdili su prosječno  $0,9990 \pm 0,1534 \text{ mg/kg}$  arsena u ženki. Kod mužjaka je prosječna količina arsena iznosila  $0,9795 \pm 0,0960 \text{ mg/kg}$ . Prema podacima FSA (2005) količina arsena u konzervama *Sardina pilchardus* iznosila je  $1,75 \text{ mg/kg}$ , a u ostalim vrstama konzervi  $2,31 \text{ mg/kg}$ . U izvješću FSA (2005) prosječna količina arsena u mesu *Sardina pilchardus* iz sjeveroistočnog Atlantskog Okeana je iznosila  $3,43 \text{ } \mu\text{g/g}$  (Anon., 2005b).

Također, provode se mnoga istraživanja toksičnog djelovanja teških metala na ljudsko zdravlje (Inskip i Piotrowski, 1985; Abou-Arab *et al.*, 1996; Tressou *et al.*, 2004; Castro-González i Méndez-Armenta, 2008). Količina teških metala regulirana je propisima i smjernicama EU. Tako prema smjernicama Codex Stan. 193-1995 najveća dopuštena količina olova u ribi iznosi  $0,3 \text{ mg/kg}$  (Anon., 2010a), a u propisima EU broj 466/2001 najveća dopuštena količina olova u ribi *Sardina pilchardus* smije iznositi  $0,4 \text{ mg/kg}$ , najveća dopuštena količina kadmija

<sup>1</sup> bojničnik, Miro Pinter, Služba za prijem i potporu Uprave za materijalne resurse, Ministarstvo obrane RH, Sarajevska 7, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> dr. sc. Željka Cvrtila-Fleck, izvanredni profesor, dr. sc. Lidija Kozaciński, redoviti profesor, dr. sc. Bela Njari, redoviti profesor u trajnom zvanju, Zavod za higijenu, tehnologiju i sigurnost hrane, Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Heinzelova 55, 10000 Zagreb

<sup>3</sup> dr. sc. Rozalinda Čož Rakovac, dr. sc. Natalija Topić Popović, Laboratoriji za hitlopatologiju-biološke materijale, Zavod za kemiju materijala, Institut Rudjer Bošković, Bijenikova cesta 54, 10000 Zagreb

Tablica 3: Rezultati statističke analize teških metala u konzervama sardina

	Olovo, Pb mg/kg (n = 27)	Kadmij, Cd mg/kg (n = 27)	Ziva, Hg mg/kg (n = 27)	Arsen, As mg/kg (n = 27)	Cink, Zn mg/kg (n = 12)	Bakar, Cu mg/kg (n = 11)	Željezo, Fe mg/kg (n = 11)
Srednja vrijednost, $\bar{x}$ mg/kg	0,07667	0,01944	0,066888	0,77529	11,05425	1,89727	12,73091
Najmanja vrijednost, $x_{\min}$ mg/kg	0	0	0	0,001	0,001	0,66	3,7
Najveća vrijednost, $x_{\max}$ mg/kg	0,251	0,055	0,144	2,83	29	3,1	20,4
Medijan, $x_{\text{med}}$ mg/kg	0,046	0,019	0,07	0,359	10,4	2,07	14,3
95 percentila mg/kg	0,219	0,047	0,14	2,80	29	3,1	20,4
Varijacijska širina, V.S. mg/kg	0,251	0,055	0,144	2,829	28,999	2,44	16,7
Varijanca, $s^2$ mg/kg	0,0067	0,0002	0,00136	1,01308	81,91963	0,68272	42,27409
Standardna devijacija, S.D. mg/kg	0,081643	0,014268	0,036914	1,006521	9,050946	0,826270	6,501853
Koeficijent varijabilnosti, KV% mg/kg	106,4912	73,3762	53,5937	129,8259	81,8775	43,5504	51,0714

0,1 mg/kg žive u mesu ribe 1,0 mg/kg (Anon., 2001). Međutim, prema novoj odredbi EU broj 78/2005 propisana maksimalna dozvoljena količina žive u ribama i školjkašima smanjena je na 0,3 ppm (Anon., 2005a). FAO (1983) i WHO (1996) preporučuju da NDK za bakar (Cu) u ribama iznosi 30 mg/kg (Anon., 1983 i 1996). U važećoj regulativi Republike Hrvatske najveća dopuštena količina olova u mesu riba iznosi 0,3 mg/kg mokre težine, Cd 0,10 mg/kg mokre težine, a najveća dozvoljena količina žive se ovisno o vrsti ribe kreće od 0,50-1,0 mg/kg mokre težine, odnosno za konzerve sardina propisana je NDK od 0,50 mg/kg mokre težine. Najveća dozvoljena količina arsena za konzerve sardina iznosi 3 mg/kg, a za svježe srdele 2 mg/kg mokre težine, a NDK za željezo (Fe) u ribljim proizvodima u limenoj ambalaži iznosi 30 mg/kg mokre težine (Anon., 2008a).

Cilj ovog rada bio je utvrditi količinu teških metala i procijeniti zdravstveni rizik konzumacije konzervi (sardine) namijenjenih za potrebe Oružanih snaga Republike Hrvatske (OSRH).

#### Materijali i metode

##### Uzimanje uzoraka

U više navrata u nadzorima kvalitete za potrebe Oružanih snaga Republike Hrvatske, koji su obavljani na mjestu proizvodnje, uzorkovano je ukupno 27 uzoraka ribljih konzervi - sardina

(n=27) radi analize na prisutnost teških metala. Srdele (*Sardina pilchardus Walbaum, 1792*) su bile izdvojene u Jadranskom moru na teritoriju Republike Hrvatske i prerađene u konzerve u hrvatskim tvrtkama za izlov i preradu ribe. Sardine su bile pakirane u hermetički zatvorene limenke neto mase 115 g. Izuzete su tri vrste uzoraka i to „Sardina u biljnom ulju“, „Sardina u umaku od rajčice“ i „Sardina s povrćem“. Uzorci su bili dostavljeni na analizu u laboratorij Hrvatskog veterinarskog instituta i Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo u Zagrebu. Laboratoriji su akreditirani prema normi HRN EN/IEC 17025. Prije analize uzorci su čuvani u originalnom pakiranju pri sobnoj temperaturi.

##### Analiza koncentracije teških metala

Određivanje koncentracije teških metala provedeno je razaranjem uzorka u mikrovalnoj peći Multiwave 3000™ (Anton Paar, Njemačka) i mjerenjem u atomskom apsorpcijskom spektrofotometru Aanalyst™ 400, Aanalyst™ 800 i FIAS-100 (Perkin Elmer, SAD). Koncentracija olova (Pb), kadmija (Cd), cinka (Zn), bakra (Cu) i željeza (Fe) određivana je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (engl. *Atomic Absorption Spectrometry, AAS*) nakon mikrovalne razgradnje u Aanalyst™ 400 i Aanalyst™ 800 Perkin Elmer, SAD prema normi HRN EN 14084:2005, (Anon., 2005c). Arsen

(As) je određivan grafitnom tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije (engl. *Graphite Furnace Technique Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS*) nakon mikrovalne razgradnje u Aanalyst™ 800 Perkin Elmer, SAD prema normi HRN EN 14332: 2005, (Anon., 2005d). Ziva je bila određivana metodom AAS hladnih para (engl. *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry, CV(AAS)*) nakon razgradnje pod tlakom prema normi HRN EN 13806:2003 koristeći AMA 254 Mercury Analyser, LECO Corporation (Anon. 2003).

##### Validacija metode

Sve koncentracije metala određene su na osnovi mokre težine u mg/kg. Granice detekcije za analizu određena je kao odgovarajuća koncentracija do tri puta standardne devijacije od deset praznih uzoraka. Kako bi potvrdili točnost i preciznost metode, korišten je certifičan referentni uzorak (DORM-2, National Research Council, Canada). Kalibracija je bila pripremljena s elementom standardne otopine proizvedenog razredjenjem otopina od 1000 mg/l svakog elementa dobivenog za Perkin Elmer. Granica oporavka postignute su dobrim slaganjem s certifičanim vrijednostima (tablica 2).

Validacija metoda provedena je u skladu s Pravilnikom o izmjenama i dopunama Pravilnika o planu uzorko-

Tablica 4: Prikaz rezultata „razine dosegnutosti privremenog podnošljivog tjednog unosa, PTWI % (eng. Level reached provisional tolerable weekly intake, PTWI %)“ za dobnu skupinu „odrasli 25-54 god.“

Pokazatelji	RAZINA DOSEGNUTOSTI PRIVREMENOG PODNOŠLJIVOG TJEDNOG UNOSA, PTWI %						
	Olovo, Pb	Kadmij, Cd	Ziva, Hg	Arsen, As	Cink, Zn	Bakar, Cu	Željezo, Fe
Privremeni podnošljivi tjedni unos, PTWI mg/kg	0,025	0,007	0,005	0,015	1	0,5	0,8
Procijenjeni tjedni unos, EWI - odrasli 25-54 god. µg/kg	0,0084	0,0035	0,013	0,064	1,89	0,38	2,60
PTWI %	0,0336	0,05	0,26	0,427	0,36	0,076	0,325

Tablica 5: Kvocijent ciljane opasnosti (eng. Target hazard quotient, THQ) i ciljani karcinogeni rizik (eng. Target carcinogenic risk, TR) izračunati prema utrošenoj količini konzervirane i prerađene ribe od 0,73 kg/godišnje u Republici Hrvatskoj (Državni zavod za statistiku, 2010).

Dobna skupina*	KVOCIJENT CILJANE OPASNOSTI, THQ				CILJANI KARCINOGENI RIZIK, TR	
	Olovo, Pb	Kadmij, Cd	Ziva, Hg	Arsen, As	Anorganski As	Olovo, Pb
Odrasli 25-54 god.	0,00029	0,00047	0,00581	0,02980	0,0134 x 10 <sup>-6</sup>	0,0097 x 10 <sup>-6</sup>

\* Dobne skupine su razvrstane prema dokumentu EPA/600/R-06/096F (USEPA, 2008).

vanja i metodama analiza za službenu kontrolu količina olova, kadmija, žive, anorganskog kositra, 3-monoklorpropandiol i benzo(a)pirena u hrani (NN 146/2012, 71/2012, 45/2008) i Pravilnikom o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata (ANON., 2005).

##### Statistička analiza

Podaci su obrađeni statističkim programom StatSoft, Inc. STATISTICA 8. Za svaku skupinu uzoraka izračunata je srednja vrijednost ( $\bar{x}$ ) koncentracije analita, medijan ( $x_{\text{med}}$ ), varijanca ( $s^2$ ), standardna devijacija (S.D.) i koeficijent varijabilnosti (KV%). Komogorov-Smirnovim testom utvrđena je statistička značajnost. Zatim je izvršena korelacijska analiza i donio se zaključak o vrijednosti koeficijenta korelacije (r) uz određenu razinu vjerovatnosti ( $p < 0,01$ ;  $p < 0,05$ ).

##### Procjena potencijalnog zdravstvenog rizika

U procjeni potencijalnog zdravstvenog rizika konzumacije konzervi sardi-

na izvršena je procjena tjednog unosa (engl. *Estimated weekly intake, EWI*) koja je temeljena je na utvrđivanju medijana koncentracije tvari, tjednoj potrošnji te tjelesnoj masi konzumenta (Vieira et al., 2011).

Prema izvješću Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske broj 1426/2010, godišnji prosjek utrošene količine konzervirane i prerađene ribe po članu kućanstva iznosio je 0,73 kg/godišnje (Anon., 2010c). Pri procjeni rizika u našem istraživanju zadržali smo se na dobnoj skupini „odrasli 25-54 godina“ tjelesne mase od 77 kg (Anon., 2008b). Metodom determinacije na temelju EWI za izabranu dobnu skupinu i privremenog podnošljivog tjednog unosa (engl. *Provisional tolerable weekly intake, PTWI*) propisanog od strane FAO/WHO izračunali smo „razinu dosegnutosti“ PTWI izraženu u postocima. Rizik je bio procijenjen beznačajnim kada je „razina dosegnutosti“ (engl. *Level reached provisional tolerable weekly intake, PTWI%*) bila manja od 1% od PTWI (<1% od PTWI).

Prema izvješću Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske broj 1426/2010, godišnji prosjek utrošene količine konzervirane i prerađene ribe po članu kućanstva iznosio je 0,73 kg/godišnje (Anon., 2010c). Pri procjeni rizika u našem istraživanju zadržali smo se na dobnoj skupini „odrasli 25-54 godina“ tjelesne mase od 77 kg (Anon., 2008b). Metodom determinacije na temelju EWI za izabranu dobnu skupinu i privremenog podnošljivog tjednog unosa (engl. *Provisional tolerable weekly intake, PTWI*) propisanog od strane FAO/WHO izračunali smo „razinu dosegnutosti“ PTWI izraženu u postocima. Rizik je bio procijenjen beznačajnim kada je „razina dosegnutosti“ (engl. *Level reached provisional tolerable weekly intake, PTWI%*) bila manja od 1% od PTWI (<1% od PTWI).

Prema izvješću Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske broj 1426/2010, godišnji prosjek utrošene količine konzervirane i prerađene ribe po članu kućanstva iznosio je 0,73 kg/godišnje (Anon., 2010c). Pri procjeni rizika u našem istraživanju zadržali smo se na dobnoj skupini „odrasli 25-54 godina“ tjelesne mase od 77 kg (Anon., 2008b). Metodom determinacije na temelju EWI za izabranu dobnu skupinu i privremenog podnošljivog tjednog unosa (engl. *Provisional tolerable weekly intake, PTWI*) propisanog od strane FAO/WHO izračunali smo „razinu dosegnutosti“ PTWI izraženu u postocima. Rizik je bio procijenjen beznačajnim kada je „razina dosegnutosti“ (engl. *Level reached provisional tolerable weekly intake, PTWI%*) bila manja od 1% od PTWI (<1% od PTWI).

U procjeni nekarcinogenog rizika izračunali smo kvocijent ciljane opasnosti (engl. *Target hazard quotient, THQ*) za olovo, kadmij, živu i arsen. Granična vrijednost za THQ je 1. U procjeni karcinogenog rizika izračunali smo ciljani karcinogeni rizik (engl. *Target carcinogenic risk, TR*) za anorganski arsen i olovo. Granična vrijednost za TR je  $1 \times 10^{-6}$  (Anon., 2010e; Vieira et al., 2010).

#### Rezultati i rasprava

##### Količina teških metala u konzervama sardina

Rezultati analize uzoraka konzervi od srdele (sardine) na nalaz teških metala prikazani su u tabl.3. Na prisutnost olova, kadmija, žive i arsena pretraženo je 27 uzoraka sardina. Prosječna količina olova (Pb) iznosila je  $0,077 \pm 0,0816$  mg/kg, a količina se kretala od 0 do  $0,251$  mg/kg. Prosječna vrijednost kadmija (Cd) bila je  $0,0194 \pm 0,014$  mg/kg, a kretala se od  $0,0055$  mg/kg. Prosječna količina žive (Hg) iznosila je  $0,067 \pm 0,0369$  mg/kg, a kretala se do najviše  $0,144$  mg/kg. Prosječna vrijednost arsena (As) bila je  $0,775 \pm 1,006$  mg/kg, a kretala se od  $0,001$  mg/kg do  $2,83$  mg/kg. U 12 pretraženih uzoraka sardina utvrđeno je  $11,054 \pm 9,051$  mg/kg cinka (Zn) a količina se kretala od  $0,001 - 29$  mg/kg. Prosječna količina bakra (Cu) bila je  $1,897 \pm 0,826$  mg/kg, a kretala se od  $0,66$  mg/kg do  $3,10$  mg/kg. U 11 uzoraka sardina prosječno je utvrđeno  $12,73 \pm 6,5$  mg/kg željeza (Fe), odnosno od  $3,7$  do  $20,4$  mg/kg.

Rezultati koje smo polučili u skladu su s važećim propisima i EU i nacionalnim, iako za utvrđene količine arsena u maksimalnim vrijednostima u nekim uzorcima blizu gornje dopuštene granice.

Naši su rezultati u skladu s istraživanjima drugih autora. Tako Shiber (2011) navodi rezultate koncentracije metala u četiri uzorka konzervi sardine vrste *Sardina pilchardus* iz Sjeveroistočnog Atlantika, i to olova prosječno

0,08 µg/g, kadmija 0,04 µg/g a arsena 0,92 µg/g. Tuzen i Soyak (2007) su u svojim istraživanjima prisutnosti teških metala u četiri uzorka konzervi sardina iz Turske utvrdili prosječno 0,09±0,008 µg/g olova, 0,19±0,01 µg/g kadmija, te 7,57, 0,55 µg/g cinka, što je nešto više nego u našem istraživanju, dok je količina bakra iznosila 1,96±0,15 µg/g slično našim rezultatima, a željeza 17,4 ±1,3 µg/g što je niže nego u našem istraživanju. Veće količine olova utvrdili su Ashraf *et al.* (2006) u konzervama (od 0,13 µg/g do 1,97 µg/g, odnosno prosječno 0,84 µg/g), ali i kadmija (0,10 do 0,69 µg/g, odnosno prosječno 0,18 µg/g). Ikem i Egiebor (2005) navode da se u 23 uzoraka sardina količina olova kretala od 0,0 do 5,1 µg/kg, prosječno 0,2 µg/kg, dok je utvrđena koncentracija žive od 19,1 do 258,8 µg/kg, prosječno 106,6 µg/kg, što je znatno više nego u našim uzorcima. Joris *et al.* (1999) utvrdili su prosječnu količinu žive u 87 uzoraka svježe ribe *Sardina pilchardus* iz jugozapadnog Sredozemnog mora od 0,33 µg/g, što je znatno više od koncentracije utvrđene u našem istraživanju. Za razliku od koncentracije žive utvrđene u našem istraživanju, u 60 uzoraka svježe ribe vrste *Sardina pilchardus* iz jugozapadnog Sredozemnog mora utvrđeno je prosječno 0,08 µg/g žive koja se kretala od 0,07 do 0,09 µg/g (Falco *et al.*, 2006), odnosno 0,048 µg/g (Cabanero *et al.*, 2005). U pogledu koncentracije arsena naši su rezultati slični istraživanju Ikem i Egiebor (2005) koji navode da se količina arsena kretala od 0,0 do 1,12 µg/kg i prosječno iznosila 0,22 µg/kg (n=23). Tarley *et al.* (2001) izvješćuju da se količina olova u konzervi sardina vrste *Sardina brasiliensis* iz jugozapadnog Atlantskog Okeana kretala od 0,72 µg/g do 2,15 µg/g, dok je količina kadmija bila od 0,19 do 0,38 µg/g, što je više od rezultata našeg istraživanja. Canli i Atli (2003) izvješćuju da od 17 uzoraka svježe ribe *Sardina pilchardus* iz sjeveroistočnog Sredozemnog mora prosječna količina olova je iznosila 5,57 µg/g a kadmija 0,55 µg/g, više nego u našem istraživanju. Naši se

rezultati podudaraju s utvrđenim količinama olova u istraživanju Falco *et al.* (2006) koja se u 60 uzoraka u mesa ribe *Sardina pilchardus* kretala od 0,01 do 0,08 µg/g, odnosno prosječno 0,04 µg/g, i količinom kadmija od 0,00 do 0,01 µg/g, a prosječno 0,01 µg/g. Međutim, količina arsena u istraživanju spomenutih autora (od 3,53 µg/g do 3,94 µg/g; prosječno 3,50 µg/g) je daleko veća od one utvrđene u našem istraživanju.

Od 27 uzoraka Komogorov-Smirnovim, Lillieforsom i Shapiro-Wilkinsonovim testom utvrđena je statistička značajnost količine arsena (K-S: p<0,01; Lilliefors: p<0,01; W: p=0,00002) i olova (K-S: p<0,05; Lilliefors: p<0,01; W: p=0,00037) i korelacija između količine olova i kadmija (r = 0,75388, p<0,01) te između olova i arsena (r = -0,3985, p<0,05). Također, u 11 uzoraka postojala je korelacija između količine olova i arsena (r = -0,7503, p<0,01) te arsena i željeza (r = -0,8542, p<0,01). Isto tako, utvrđena je korelacija između količine olova i željeza (r = 0,72634, p<0,05) te kadmija i cinka (r = 0,62848, p<0,05).

### Procjena zdravstvenog rizika

Zajedničko FAO/WHO stručno povjerenstvo za additive u hrani preporučilo je da privremeni podnošljivi tjedni unos (engl. *Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI*) i procijenjeni tjedni unos (engl. *Estimated weekly intake, EWI*) za metale u konzervama riba (Tabl. 4; Anon., 2008b, 2010b, 2010d i 2010e). Prema tim preporukama, rezultati razine doseglosti privremenog podnošljivog tjednog unosa (engl. *Level reached provisional tolerable weekly intake, PTWI*) u našem su istraživanju za promatranu dobnu skupinu „odrasli 25-54 godine“ iznosili za olovo 0,0336%, 0,05% za kadmij, živu 0,026%, 0,427% za As, 0,36% za Zn, 0,076% za bakar i 0,325% za željezo. Kvocijenti cilijane opasnosti (engl. *Target hazard quotient, THQ*) i cilijani karcinogeni rizik (engl. *Target carcinogenic risk, TR*) prikazani su u

tabl. 5. Prema dobivenim rezultatima procijenjeni tjedni unos (EWI) teških metala u konzervama sardina bio je u skladu s privremenim podnošljivim tjednim unosom (PTWI) propisanim od strane FAO/WHO. Potencijalni rizik za dobnu skupinu „odrasli 25-54 godina starosti“ bio je determinističkom metodom procijenjen beznačajnim jer je „razina doseglosti“ bila manja od 1% od PTWI. Također, kvocijenti cilijane opasnosti (THQ) bio je manji od 1, a za anorganski arsen i olovo cilijani karcinogeni rizik (TR) bio je manji od 1 x 10<sup>-6</sup> te nije postojao zdravstveni rizik za konzumaciju konzervi sardina.

### Zaključak

Na temelju rezultata ispitivanja količine teških metala u sadržaju konzervi sardina za potrebe OSRH možemo zaključiti da su svi ispitani uzorci bili zdravstveno ispravni i u skladu s regulativom EU broj 466/2001 i Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (Anon., 2001 i 2008a) te da nije postojao zdravstveni rizik za potrošača pri konzumaciji pretraženih konzervi sardina.

### Literatura

- Abemathy, O.Ch., D.J. Thomas, L.R. Calderon (2003):** Health effects and risk assessment of arsenic. *J. Nutr.* 133, 5336S-5338S.
- Abou-Arab, A.A.K., A.M. Ayesh, H.A. Amra, K. Naguib (1996):** Characteristic levels of some pesticides and heavy metals in imported fish. *Food Chemistry* 57, 487-492.
- Anonimno (1983):** FAO (Food and Agriculture Organization), 1983. Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. In: *FAO fishery circular No. 464*, 5-100.
- Anonimno (1996):** WHO, 1996. Health criteria other supporting information. In: *Guidelines for Drinking Water Quality, vol. 2, second ed.* Geneva, 31-388.
- Anonimno (2001):** Commission Regulation No. 466/2001 of 8 March 2001. *Official Journal of European Communities L 77/1*. [Available online: [http://ec.europa.eu/food/fs/sp/rlc/rlc02\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sp/rlc/rlc02_en.pdf)]
- Anonimno (2003):** HRN EN 13806:2003 Namirnice – Određivanje elemenata u tragovima –

Određivanje žive tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije hladnih para (CVAAS) nakon razgradnje pod tlakom (EN 13806:2002). (engl. *Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) after pressure digestion* (EN 13806:2002), *Hrvatski zavod za norme (HZN), prvo izdanje, 10-12/2003, 1-12*.)

**Anonimno (2005a):** EU, 2005. Commission Regulation as regards heavy metals. Amending Regulation 466/2001, No. 78/2005.

**Anonimno (2005b):** Food Standards Agency (FSA), 2005. Survey of arsenic in fish and shellfish. *Food Survey Information Sheet 82/05, London, 24*. [Available online: [www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis8205.pdf](http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis8205.pdf)]

**Anonimno (2005c):** HRN EN 14084:2005 Namirnice – Određivanje elemenata u tragovima – Određivanje olova, kadmija, cinka, bakra i željeza atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon mikrovalne razgradnje (EN 14084:2003). (engl. *Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion* (EN 14084:2003), *Hrvatski zavod za norme (HZN), prvo izdanje, 2/2005, 1-17*.)

**Anonimno (2005d):** HRN EN 14332:2005 Namirnice – Određivanje elemenata u tragovima – Određivanje arsena u morskim plodovima grafitnom tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije nakon mikrovalne razgradnje (EN 14332:2004). (engl. *Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of arsenic in seafood by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) after microwave digestion* (EN 14332:2004), *Hrvatski zavod za norme (HZN), prvo izdanje, 2/2005, 1-12*.)

**Anonimno (2005e):** Pravilnik o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata (NN 2/2005).

**Anonimno (2006):** Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Sixty-seventh meeting Rome, 20-29 June 2006. Summary and conclusions. *Issued 7 July 2006, 1-11*. [Available online: [ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/jecfa67\\_fi\\_nal.pdf](http://ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/jecfa67_fi_nal.pdf)]

**Anonimno (2007):** Exposure to mercury: A major public health concern. *World Health Organization (WHO), 2007, Geneva Switzerland*. [Available online: [www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf](http://www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf)]

**Anonimno (2008a):** Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata

u hrani. *Narodne novine br. 154 od 29. prosinca 2008*.

**Anonimno (2008b):** United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2008. Child-Specific Exposure Factors Handbook (Final Report) 2008. EPA/600/R-06/096F. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, Washington, DC.

**Anonimno (2010a):** Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed (CSTCF). CODEX STAN 193-1995. Amended 2010. *Joint FAO / WHO Expert Committee on Food Additives / JECFA, 1-55*. [Available online: [www.codexalimentarius.net/download/standards/17/CXS\\_193e.pdf](http://www.codexalimentarius.net/download/standards/17/CXS_193e.pdf)]

**Anonimno (2010b):** CONTAM (Panel on Contaminants in the Food Chain), 2010. Scientific Opinion on Arsenic in food. (Replaces original publication of 22 October 2009). European Food Safety Authority, Parma, Italy (199) [Available online: [www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/1351.pdf](http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/1351.pdf)]

**Anonimno (2010c):** Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (DZS) – Statistički ljetopis Republike Hrvatske, 2010, ISSN 1333-3305, Prosinac 2010, Godina 42, 1-588. [Available online: [www.dzs.hr](http://www.dzs.hr)]

**Anonimno (2010d):** Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Seventy-second meeting Rome, 16-25 February 2010. Summary and conclusions. *Issued 16<sup>th</sup> March 2010, 1-16*. [Available online: [www.who.int/foodsafety/publications/chem/summary72.pdf](http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/summary72.pdf)]

**Anonimno (2010e):** United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2010. Risk-Based Concentration Table. [Available online: [www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm](http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm)]

**Anonimno (2011):** Food and Drug Administration (US FDA), 2011. Fish and Fishery Products, Hazards and Controls Guidance, Fourth Edition – April 2011. *Food and Drug Administration, Office of Seafood, Washington, DC*. [Available online: <http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/Seafood/UCM251970.pdf>]

**Anonimno (2012):** Pravilnik o planu uzorkovanja i metodom analiza za službenu kontrolu količina olova, kadmija, žive, anorganskog kositra, 3-monokloropropanola i benzo(a)pirena u hrani (NN 146/2012, 7/2012, 45/2008)

**Ashraf, W., Z. Seddigi, A. Abulkiibasi,**

**M. Khalid (2006):** Levels of selected metals in canned fish consumed in Kingdom of Saudi Arabia. *Environ. Monitor Assess.* 117, 271-279.

**Atta, M.B., L.A. El-Sebeia, M.A. Noaman, H.E. Kassab (1997):** The effect of cooking on the content of heavy metals in fish (*Milapia nilotica*). *Food Chemistry* 58, 1-4.

**Bervoets, L., R. Blust, R. Verheyen (2001):** Accumulation of metals in the tissues of three spined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) from natural fresh waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 48(2), 117-127.

**Bilandžić, N., M. Đokić, M. Sedak (2011):** Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea. *Food Chemistry* 124, 1005-1010.

**Burger, J., K.F. Gaines, C. Shane Boring, W.L. Stephens, J. Snodgrass, C. Dixon (2002):** Metal levels in fish from the Savannah river: potential hazards to fish and other receptors. *Environmental Research* 89, 85-97.

**Burger, J., A.H. Stern, M. Gochfeld (2005):** Mercury in commercial fish. Optimizing individual choices to reduce risk. *Environ. Health Perspect.* 113, 266-271.

**Cabanero, A., C. Carvalho, Y. Madrid, C. Batoreu, C. Cámara (2005):** Quantification and speciation of mercury and selenium in fish samples of high consumption in Spain and Portugal. *Biological Trace Element Research* 103, 17-35.

**Canli, M., G. Atli (2003):** The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, 121(1), 129-136.

**Castro-González, M.J., M. Méndez-Armenta (2008):** Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 26, 263-271.

**Celik, U., S. Cakli, J. Oehlschlager (2004):** Determination of the lead and cadmium burden in Some Northeastern Atlantic and Mediterranean Fish Species by DPSAV. *Eur. Food Res. Technol.* 218, 298-305.

**Celik, U., J. Oehlschlager (2007):** High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets. *Food Cont.* 18 (3), 258-261.

**Dalman, Ö., A. Demirak, A. Balci (2006):** Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 95, 157-162.

**De Mora, S., S.W. Fowler, E. Wyse, S. Aze**

### Risk assessment of heavy metal residue intake through sardine cans (SardinapilchardusWalbaum, 1792) used for the needs of Armed Forces of the Republic of Croatia

#### Summary

Quality control of sardine cans (*SardinapilchardusWalbaum*, 1792) at the site of production for the needs of Armed Forces of the Republic of Croatia was performed for the presence of heavy metals on 27 researched samples ( $n=27$ ). The average concentration of lead was  $0.077 \pm 0.0816$  mg/kg and of cadmium  $0.0194 \pm 0.014$  mg/kg. The mercury concentration was  $0.067 \pm 0.0369$  mg/kg, and arsenic concentration amounted  $0.775 \pm 1.006$  mg/kg ( $n=27$ ). Also, in can samples ( $n=12$ )  $1.054 \pm 0.051$  mg/kg of zinc was found. The concentration of copper was  $1.897 \pm 0.826$  mg/kg, whereas the determined average concentration of iron was  $12.73 \pm 6.5$  mg/kg. Out of 27 samples there was determined correlation between the concentration of lead and cadmium ( $r = -0.7338$ ,  $p < 0.01$ ) and between lead and arsenic ( $r = -0.3985$ ,  $p < 0.05$ ). In 11 samples there was found a correlation between the concentration of lead and arsenic ( $r = -0.7503$ ,  $p < 0.01$ ) then arsenic and iron ( $r = -0.8542$ ,  $p < 0.01$ ). There was determined a correlation between the concentration of lead and iron ( $r = 0.72634$ ,  $p < 0.05$ ), then cadmium and zinc ( $r = 0.62848$ ,  $p < 0.05$ ). The Estimated Weekly Intake (EWI) in sardine cans for lead in sardine cans ranged from  $0.0089$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  do  $0.046$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  and "reached level" of Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) for age group "adults 25 to 54 years old" amounted  $0.0336\%$ . Target Hazard Quotient (THQ) ranged from  $0.00031$  to  $0.00158$ , and target cancer risk (TR) ranged from  $0.0104 \times 10^{-9}$  to  $0.0335 \times 10^{-9}$ . EWI for cadmium ranged from  $0.0037$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  to  $0.019$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and reached level of PTWI was  $0.05\%$ . THQ ranged from  $0.00051$  to  $0.0026$ . EWI for mercury ranged from  $0.014$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  to  $0.070$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and reached level of PTWI amounted  $0.26\%$ . THQ was from  $0.00622$  to  $0.03196$ . EWI for arsenic ranged from  $0.069$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  to  $0.357$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and reached level of PTWI amounted  $0.427\%$ . THQ ranged from  $0.03187$  to  $0.16393$ , and TR for inorganic arsenic ranged from  $0.0143 \times 10^{-6}$  to  $0.0737 \times 10^{-6}$ . EWI for zinc ranged from  $2.02$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  to  $10.4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and reached level of PTWI was  $0.36\%$ . EWI for copper ranged from  $0.4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  to  $2.07$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and reached level of PTWI was  $0.076\%$ . EWI for iron ranged from  $2.78$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  to  $14.3$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and reached level of PTWI was  $0.325\%$ . The research results have proved the health safety of sardine cans, which is in accordance with the regulations of the Republic of Croatia. Carcinogenic risk assessment of sardine cans indicates that there is no health risk according to the recommendations of FAO/WHO.

**Keywords:** quality, fish cans, Croatian Armed Forces (CAF)

### Risikoeinschätzung über Eintragung der Reste von schweren Metallen durch die Nahrung aus Sardinenbüchsen (*Sardina pilchardusWalbaum*, 1792), die für den Bedarf der Streitkräfte der Republik Kroatien genutzt werden

#### Zusammenfassung

Die Qualitätskontrolle von Sardinenbüchsen (*Sardina pilchardusWalbaum*, 1792) bestimmt für den Bedarf der Streitkräfte der Republik Kroatien, die an der Herstellungsstelle vorgenommen wurde, wurden insgesamt 27 Muster ( $n=27$ ) zwecks Analyse in Bezug auf schwere Metalle geprüft. Die durchschnittliche Bleikonzentration betrug  $0,077 \pm 0,0816$  mg/kg, Kadmium  $0,0194 \pm 0,014$  mg/kg, Die Quecksilbermenge ( $\mu\text{g}$ ) betrug  $0,067 \pm 0,0369$  mg/kg, Arsen  $0,775 \pm 1,006$  mg/kg ( $n=27$ ). In Sardinenbüchsen ( $n=12$ ) wurde auch durchschnittlich  $1,054 \pm 0,051$  mg/kg Zink festgestellt. Die Kupfermenge betrug  $1,897 \pm 0,826$  mg/kg ( $n=11$ ), die durchschnittliche Eisenkonzentration  $12,73 \pm 6,5$  mg/kg. In 27 Mustern wurde die Korrelation zwischen Blei- und Kadmiummenge ( $r = -0,7338$ ,  $p < 0,01$ ) und zwischen Blei und Arsen ( $r = -0,3985$ ,  $p < 0,05$ ) festgestellt. In 11 Mustern wurde die Korrelation zwischen Blei- und Arsenkonzentration ( $r = -0,7503$ ,  $p < 0,01$ ) und zwischen Arsen und Eisen ( $r = -0,8542$ ,  $p < 0,01$ ) festgestellt. Es wurde die Korrelation zwischen Blei- und Eisenmenge ( $r = 0,72634$ ,  $p < 0,05$ ), sowie von Kadmium und Zink ( $r = 0,62848$ ,  $p < 0,05$ ) vorgefunden. Die eingeschätzte wöchentliche Eintragung (EWI) in Sardinenbüchsen in Bezug auf Blei bewegte sich zwischen  $0,0089$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $0,046$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , und die Erreichbarkeitsstufe (fazina doseznosti) von PTWI für die Altersgruppe „Erwachsene 25-54“ betrug  $0,0336\%$ . Der Quotient der gezielten Gefahr (THQ) bewegte sich von  $0,00031$  bis  $0,00158$ , und das gezielte karzinogene Risiko (TR) bewegte sich von  $0,0104 \times 10^{-9}$  bis  $0,0335 \times 10^{-9}$ . EWI für Kadmium bewegte sich von  $0,0037$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $0,019$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , die Erreichbarkeit (PTWI) war  $0,05\%$ . THQ bewegte sich von  $0,00051$  bis  $0,0026$ . EWI für Quecksilber bewegte sich von  $0,014$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $0,070$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , die Erreichbarkeit (PTWI) betrug  $0,26\%$ . THQ war von  $0,00622$  bis  $0,03196$ . EWI für Arsen bewegte sich von  $0,069$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $0,357$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , die Erreichbarkeit (PTWI) betrug  $0,427\%$ . THQ bewegte sich von  $0,03187$  bis  $0,16393$ , TR für anorganisches Arsen bewegte sich von  $0,0143 \times 10^{-6}$  bis  $0,0737 \times 10^{-6}$ . EWI für Zink betrug von  $2,02$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $10,4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , Erreichbarkeit (PTWI) war  $0,36\%$ . EWI für Kupfer betrug von  $0,4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $2,07$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , die Erreichbarkeit (PTWI) war  $0,076\%$ . EWI für Eisen betrug von  $2,78$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $14,3$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , die Erreichbarkeit (PTWI) war  $0,325\%$ . Die Untersuchungsergebnisse weisen auf die gesundheitliche Richtigkeit der Sardinenbüchsen hin, im Einklang mit Vorschriften der Republik Kroatien. Die Einschätzung von kanzerogenem Risiko für Konsumation der Sardinenbüchsen weist darauf hin, dass keine Gefahr für das gesundheitliche Risiko gemäß Empfehlungen FAO/WHO besteht.

**Schlüsselwörter:** Qualität, Fischbüchsen, Streitkräfte der Republik Kroatien (OSRH)

**marč (2004):** Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin* 49, 410-424.

**Durali, M., M.Z.L. Göksu, A.A. Özak (2007):** Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chem.* 102, 415-421.

**El Mosehby, Kh.M. (2006):** Bioaccumulation of mercury in some marine organisms from Lake Timah and Bitter Lakes (Suez Canal, Egypt).

*Egyptian Journal of Aquatic Research* Vol. 32, No. 1, 124-134.

**Falco, G., J. Llobet, A. Bocio, J. Domingo (2006):** Daily intake of arsenic, cadmium, mercury and lead by consumption of edible marine species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 6106-6112.

**Franca, S., C. Vinagre, I. Cacador, H.N. Cabral (2005):** Heavy metal concentrations in sediment, benthic invertebrates and fish in three salt marsh areas subjected to different pollution

loads in the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 50, 993-1018.

**Ikem, A., N.O. Egebor (2005):** Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America). *J. Food Comp. Anal.* 18, 771-787.

**Inskip, M.J., J.K. Piotrowski (1985):** Review of the health effects of methyl mercury. *Journal of Applied Toxicology* 5, 113-123.

**Joris, C.R., L. Holsbeek, N.L. Moatemi**

### Valutazione del rischio in ambito dell'alimentazione delle Forze armate della Repubblica di Croazia con le sardine in scatola (*Sardina pilchardusWalbaum*, 1792) che possibilmente contengono i metalli pesanti

#### Sommario

Nella sorveglianza della qualità delle sardine in scatola (*Sardina pilchardusWalbaum*, 1792) fatta per le Forze armate di Repubblica di Croazia sul luogo di produzione sono stati presi 27 campioni ( $n=27$ ) per l'analisi dei metalli pesanti. La concentrazione media di piombo era  $0,077 \pm 0,0816$  mg/kg, e di cadmio  $0,0194 \pm 0,014$  mg/kg. La quantità di mercurio ( $\mu\text{g}$ ) era  $0,067 \pm 0,0369$  mg/kg, d'arsenico  $0,775 \pm 1,006$  mg/kg ( $n=27$ ). Anzi, nei campioni delle scatole ( $n=12$ ) sono stati determinati in media  $1,054 \pm 0,051$  mg/kg di zinco. La quantità di rame era  $1,897 \pm 0,826$  mg/kg ( $n=11$ ), mentre la quantità determinata di ferro era  $12,73 \pm 6,5$  mg/kg. Da 27 campioni è stata determinata la correlazione tra la quantità di piombo e di cadmio ( $r = -0,7338$ ,  $p < 0,01$ ) e tra piombo e arsenico ( $r = -0,3985$ ,  $p < 0,05$ ). In 11 campioni esisteva una correlazione tra la quantità di piombo e di arsenico ( $r = -0,7503$ ,  $p < 0,01$ ) e tra arsenico e ferro ( $r = -0,8542$ ,  $p < 0,01$ ). È stata determinata la correlazione tra la quantità di piombo e di ferro ( $r = 0,72634$ ,  $p < 0,05$ ) e tra cadmio e zinco ( $r = 0,62848$ ,  $p < 0,05$ ). L'ingestione settimanale valutata (EWI) nelle scatole delle sardine era tra  $0,0089$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $0,046$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI per il gruppo tra 25 e 54 anni faceva  $0,0336\%$ . Il quoziente target di pericolo (THQ) era tra  $0,00031$  e  $0,00158$ , e il rischio target al tumore (TR) era tra  $0,0104 \times 10^{-9}$  e  $0,0335 \times 10^{-9}$ . L'EWI per il cadmio era tra  $0,0037$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $0,019$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI faceva  $0,05\%$ . Il THQ era tra  $0,00051$  e  $0,0026$ . L'EWI per mercurio era tra  $0,014$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $0,070$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI faceva  $0,26\%$ . Il THQ era tra  $0,00622$  e  $0,03196$ . L'EWI per arsenico era tra  $0,069$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $0,357$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI faceva  $0,427\%$ . Il THQ era tra  $0,03187$  e  $0,16393$ , e il TR per l'arsenico anorganico era tra  $0,0143 \times 10^{-6}$  e  $0,0737 \times 10^{-6}$ . L'EWI per il zinco era tra  $2,02$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $10,4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI faceva  $0,36\%$ . L'EWI per il rame era tra  $0,4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $2,07$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI faceva  $0,076\%$ . L'EWI per il ferro era  $2,78$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  e  $14,3$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e il livello di portata del PTWI faceva  $0,325\%$ . I risultati di ricerca rivelano che le scatole contengono sardine sicure per l'alimentazione umana, conforme ai regolamenti della Repubblica di Croazia. La valutazione del rischio di tumore nel consumo di sardine in scatola dimostra che non esiste il rischio per la salute secondo le raccomandazioni del FAO/WHO.

**Parole chiave:** qualità, sardine in scatola, Forze armate della Repubblica di Croazia (OSRH)

**(1999):** Total and methylmercury in sardines *Sardinella aurita* and *Sardina pilchardus* from Tunisia. *Marine Pollution Bulletin* 38, 188-192.

**Khansari, F.E., M. Ghazi-Khansari, M. Abdollahi (2005):** Heavy metals content of canned tuna fish. *Food Chem.* 93, 293-296.

**Mendil, D., Ö. Ünal, M. Tüzen, M. Soyak (2010):** Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmak in Tokat, Turkey. *Food and Chemical Toxicology* 48, 1383-1392.

**Mol, S. (2011):** Determination of trace metals in canned anchovies and canned rainbow trouts. *Food Chem.* 49, 348-351.

**Moore, J.W. (1991):** Inorganic contaminants of surface water: Research and monitoring programs. Springer-Verlag New York Inc.

**Ponka, P., M. Tenenbein, J.W. Eaton (2007):** Iron, third ed. In: Nordberg, G.F., B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg (Eds.), *Handbook of the Toxicology of Metals*. Academic Press, 577-598.

**Pujc, V., N. Dukic, S. Maletin, S. Obradovic, D. Kostic (1990):** Content of heavy metals in some fish species in the section of the Danube flowing through Vojvodina. *Water Science & Technology*, 22(5), 79-86.

**Reilly, C. (2002):** Metal Contamination of Food: Its Significance for Food Quality and Human Health. *Blackwell Science Ltd, Oxford, UK*

**Sharif, A.K.M., A.L. Mustafa, A.H. Mirza, S. Safullah (1991):** Trace metals in tropical marine fish from the Bay of Bengal. *Science of the Total Environment*, 107, 135-142.

**Shiber, J.G. (2011):** Arsenic, cadmium, lead and mercury in canned sardines commercially

available in eastern Kentucky, USA. *Marine Pollution Bulletin* 62, 66-72.

**Sivaperumal, P., T.V. Sankar, P.G. Viswanathan Nair (2007):** Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food Chemistry* 102, 612-620.

**Storelli, M.M., G. Barone, R. Garofalo, G.O. Marcotrigiano (2007):** Metals and organochlorine compounds in eel (*Anguilla anguilla*) from the Lesina lagoon, Adriatic Sea (Italy). *Food Chemistry* 100, 1337-1341.

**Storelli, M.M., G. Barone, G. Cuttone, D. Giungato, R. Garofalo (2010):** Occurrence of toxic metals (Hg, Cd and Pb) in fresh and canned tuna: Public health implications. *Food and Chemical Toxicology* 48, 3167-3170.

**Tarley, C., W. Coltro, M. Matsumita, N. de Souza (2001):** Characteristic levels of some heavy metals from Brazilian canned sardines (*Sardinella brasiliensis*). *Journal of Food Composition and Analysis* 14, 611-617.

**Taryk, J., M. Jaffar, M. Ashraf (1991):** Levels of selected heavy metals in commercial fish from five freshwater lakes, Pakistan. *Toxicological and Environmental Chemistry* 33, 133-140.

**Tressou, J., A. Crépet, P. Bertail, M.H. Feinberg, J.Ch. Leblanc (2004):** Probabilistic exposure assessment to food chemicals based on extreme value theory. Application to heavy metals from fish and sea products. *Food and Chemical Toxicology* 42, 1349-1358.

**Tuzen, M (2003):** Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption

spectrometry. *Food Chemistry* 80, 119-123.

**Tuzen, M., M. Soyak (2007):** Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. *Food Chem.* 101, 1378-1382.

**Turkmen, A., M. Turkmen, Y. Tepe, I. Akyurt (2005):** Heavy metals in the commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry* 91, 167-172.

**Ubillus, F., A. Alegria, R. Barbera, R. Farre, M.J. Lagedar (2000):** Methylmercury and inorganic mercury determination in fish by cold vapour generation atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 71, 529-533.

**Uneyama, C., M. Toda, M. Yamamoto, K. Morikawa (2007):** Arsenic in various foods: cumulative data. *Food Addit. Contam.* 24, 447-534.

**Vieira, C., S. Morais, S. Ramos, C. Delerue-Matos, M.B.P.P. Oliveira (2011):** Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food and Chemical Toxicology* 49, 923-932.

**Vogelbein, R.B., A.M. El-Methnani, M.Z. Abedin (1999):** Mercury, cadmium and lead content of canned tuna fish. *Food Chem.* 67, 341-345.

**Yilmaz, F., N. Özdemir, A. Demirak, A.L. Tuna (2007):** Heavy metal levels in two fish species *Leuciscus cephalus* and *Lepomis gibbosus*. *Food Chemistry* 100, 830-835.

**Dostavljen:** 23.7.2012.  
**Prihvaćeno:** 5.1.2013. ■