

# Dinamika nakupljanja olova u listu i dijelovima ploda bajama

The Dynamic of Lead Accumulation in the Almond Leaves and in the Parts of the Fruit

**Vrsaljko, A.**

**Poljoprivreda / Agriculture**

ISSN: 1848-8080 (Online)

ISSN: 1330-7142 (Print)

<https://doi.org/10.18047/poljo.29.1.5>



**Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Poljoprivredni institut Osijek**

Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Agricultural Institute Osijek

# DINAMIKA NAKUPLJANJA OLOVA U LISTU I DIJELOVIMA PLODA BAJAMA

Vrsaljko, A.

Izvorni znanstveni članak

Original scientific paper

## SAŽETAK

*Plodovi bajama (jezgra) smatraju se diljem svijeta zdravom hranom jer osim svoje visoke nutritivne vrijednosti u povećanim koncentracijama sadrže i esencijalne bio-molekule, koje pozitivno djeluju na ljudski metabolizam i istodobno preveniraju najvažnije imunološke bolesti. Slijedom toga su u ekološkim uvjetima Ravnih kotara provedena dvogodišnja istraživanja nakupljanja olova (Pb) u listu i pojedinim dijelovima ploda te istraživanja njihove korelacije. Od trenutka zamatanja ploda prema zriobi razina Pb blago opada u svim dijelovima ploda, dok je kod lista to dvostruka sigmoidna krivulja. Razina Pb u listu je gotovo dvostruko veća negoli u dijelovima ploda, posebice u odnosu na jezgru i prema kraju vegetacije, što ukazuje na vrlo slabo premještanje Pb iz lista u sjemenku i/ili imobilizaciju Pb u endodermu lista. Razina Pb u jezgri bajama u fenofazi zrelosti kretala se od  $0,27 \pm 0,031$  do  $0,40 \pm 0,021$  mg/kg suhe tvari. To je izuzetno niska razina u odnosu na drugo voće, koje u svježem stanju sadrži veće razine Pb, a na razini suhe tvari nerijetko i tri do četiri puta više. Utvrđene su pozitivne korelacije između jezgre i koštice, odnosno lupine. Može se sa sigurnošću reći da se jezgra bajama proizvedena u ekološkim uvjetima Ravnih kotara može koristiti kao funkcionalna hrana, ali i kao sastavni dio hrane za dojenčad.*

**Ključne riječi:** olovo, jezgra, list, koštica i lupina

## UVOD

Teški metali kao što je Pb se nalaze u pedosferi, iz koje ga apoplast biljnoga korijenja može apsorbirati. Nakon usvajanja Pb se kreće prema jestivim i nejestivim dijelovima biljke, ulazi u trofički lanac te ugrožava ljudsko zdravlje (Ahmad i sur., 2020.; Alsafran, 2021.). Kao teški metal Pb se kumulira u ljudskom tijelu putem biomagnifikacije i postaje velika prijetnja zdravlju (Sarwar i sur., 2010.; Rehman i sur., 2017.; Ramadan i Al-Ashkar, 2007.). Teški metali, a među njima i Pb, dolaze u tla različitim antropogenim djelovanjem—između ostaloga i ustaljenom uporabom mineralnih gnojiva i pesticida (Usman i sur., 2019.). Stoga su Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO) i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) posebnim kodeksom limitirali gornje dopuštene granice Pb u jezgričavome voću na 0,1 mg/kg te stolnim maslinama na 0,4 mg/kg, dok se bajam taksativno ne navodi (FAO/WHO, 2018.). Prema podacima Agencije za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (United States Environmental Protection Agency,

USEPA) i Agencije za otrovne tvari i registar bolesti (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR), Pb se nalazi među dvadeset najtoksičnijih tvari (Yan i sur., 2020.). Voće zauzima posebno mjesto u ljudskoj prehrani jer sadrži važne bio-molekule kao što su ugljikohidrati, bjelančevine, polifenoli, lipidi, vitamini i slično, odnosno minerali, vlakna i drugi spojevi nužni za ljudsko zdravlje (Cherfi i sur., 2014.). Orašasti plodovi se diljem svijeta smatraju zdravom hranom (Dreher i sur., 1996.). Oni osiguravaju niz bioaktivnih spojeva kao što su esencijalne aminokiseline, nezasićene esencijalne masne kiseline, vlakna, tokoferoli, fitosteroli, fenolni spojevi i minerali (Kornsteiner i sur., 2005.; Venkatachalam i Sathe, 2006.; Li i sur., 2012.; Pelman i sur., 2012.; Liu i sur., 2013.; Arpadjan i sur., 2013.). Konzumacija bajama pozitivno djeluje na zdravstveno stanje, i to tako da smanjuje učestalost koronarnih bolesti srca i sadržaj koleste-

*doc. dr. sc. Anđelko Vrsaljko, (avrsalj@unizd.hr) – Odjel za izobrazbu učitelja i odgojitelja, Sveučilište u Zadru, Franje Tuđmana, 24i, 23000 Zadar, Hrvatska*

rola u krvi, regulira krvni tlak i ima antikancerogeni učinak (Feldman, 2002.; Hu, 2003.). Na žalost, voće akumulira i teške metale, pa to čini i Pb u svojim jestivim i nejestivim dijelovima, te konzumacija voća može uzrokovati različite disfunkcije kod ljudi (Jarup i sur., 2003). Za optimalan metabolizam čovjeka važna je prisutnost pojedinih teških metala u vrlo malim koncentracijama ili u tragovima, no unos teških metala preko maksimalno dopuštenih koncentracija (FAO/WHO, 2018.) uzrokuje pojavu određenih bolesti. Neki metali prisutni u voću važni su za ljudsko zdravlje, ali samo u dopuštenim koncentracijama, jer inače uzrokuju određene metaboličke poremećaje (Maleki, 2008.; Ali i sur., 2017.). Informacije o koncentraciji teških metala u voću, kao i njihova konzumacija, važni su za procjenu zdravstvenoga rizika kod ljudi (Roba i sur., 2017.). Gotovo polovica prosječnoga unosa Pb, Cd i Hg (Yang i sur., 2007.) ulazi u ljudski organizam putem hrane biljnoga podrijetla (povrće, voće i žitarice).

Istraživanja pokazuju da se Pb iz tla translocira u korijen i nadzemni dio voćaka u malim koncentracijama u odnosu na tlo. Iako se Pb apsorbira i u nadzemnim dijelovima voćaka, znanstvena su istraživanja pokazala da se prvenstveno nakuplja u korijenu (Pourrut i sur., 2011.; Kushwaha i sur., 2018.). Općenito, translokacija Pb iz korijena u nadzemne dijelove biljaka ovisi o više egzogenih i endogenih čimbenika, kao što su tip tla i njegova onečišćenost, klimatski uvjeti, agrotehnika i genetska specifičnost vrsta prema usvajanju Pb (bio-akumulacija). Drugi ključni endogeni ograničavajući čimbenik za usvajanje Pb su složeni transportni mehanizmi. Regulacija započinje kada Pb putem apoplasta uđe u korijen i u ksilemske tokove u području unutarnjega endoderma. Tijekom transporta negativno nabijene molekule u staničnoj stijenci, poput pektina, mogu imobilizirati ione Pb te prouzročiti nakupljanje ili taloženje netopljivih soli Pb u plazmatskoj membrani. Poznato je da Pb može biti zarobljeno/vezano na Casparijevu pojasu u endodermu, te se tako dobar dio izoliranoga Pb može izlučiti iz biljke simplastičnim transportom (Kushwaha i sur., 2018.). Relevantna recentna istraživanja (Verma i Dubey, 2003.; Nitu i sur., 2019.; Saadaoui i sur., 2020) potvrđuju da je primarno nakupljanje Pb u korijenu, dok neki autori (Khan i sur., 2008.; Aydın i Pakyürek, 2020.) potvrđuju da se Pb u nadzemnim dijelovima biljaka većinom nakuplja u listu, a manje u plodovima, odnosno sjemenkama. Nitu i sur. (2019.) su također utvrdili da koeficijent translokacije Pb

iz tla i korijena u nadzemne dijelove biljaka, za razliku od ostalih teških metala, ima jako nisku vrijednost, a utvrdili su i postupno smanjenje koeficijenta translokacije Pb u plod i sjemenku na kraju vegetacije. Tako, primjerice, Cd ima pedeset puta veću sposobnost translokacije iz tla u biljke od Pb (Chang i sur., 2014.). Kod nekih voćnih vrsta istraživane su koncentracije Pb u plodu jabuke, kruške i dunje (Kaya, 2010.; Murtić i sur., 2014.; Einolghozati i sur., 2022.), a kretale se od 0,220 do 0,528 mg/kg suhe tvari, u jezgri bajama iznosile su 1,02 mg/kg suhe tvari (Sattar i sur., 1989.), dok su se kod šipka razine Pb kretale od 0,614 do 0,749 mg/kg suhe tvari (list) te od 0,326 do 0,520 mg/kg suhe tvari (plod) (Aydın i Pakyürek, 2020.). Razine Pb u jezgri bajama istraživali su Mahmoud i Yasin (2016.), dok su Momchilova i sur. (2016.) isto istraživali i korelacije razina Pb između jezgre, koštice, lupine i lista.

Cilj ovoga rada bio je analizirati razinu Pb u listu i plodu bajama, odnosno dinamiku njegova nakupljanja tijekom rasta i razvoja ploda i korelacije između utvrđenih koncentracija u jezgri, listu, koštici i lupini. Budući da su u istim ekološkim uvjetima provedena istraživanja o razini biogenih elemenata, bjelančevina, ugljikohidrata, masti i teškoga metala Cd, ovim istraživanjima željelo se dati odgovor na pitanje o bajamu kao iznimno zdravoj funkcionalnoj hrani za odrasle, kao i predispoziciji njegova korištenja u pripravicima hrane za dojenčad.

## MATERIJAL I METODE

Za navedena istraživanja odabran je bajamik u mjestu Smilčić starosti 10 godina, u punome rodu, u kojem se provode potrebne agrotehničke mjere u skladu s održivim načinom gospodarenja. U bajamiku se nalazi više sorata, ali je odabrana sorta *Ferragnes*, cijepljena na sjemenjaku gorkoga bajama, koja je pokazala najbolja gospodarsko-biološka svojstva u ekološkim uvjetima Ravnih kotara, Dalmacije i ostalih proizvodnih dijelova Hrvatske. Tlo u bajamiku je smeđe lesivirano šumsko tlo na mekim eocenskim i tvrdim krednim vapnencima (Vrsaljko, 1996.). Klima pripada tipu blage mediteranske klime. Budući da su Ravni kotari glavno proizvodno područje bajama, edafske i klimatske prilike su ustaljene. Radi boljega razumijevanja istraživane problematike, priložene su vremenske prilike (mjerna postaja Smilčić bivšega PK Zadar, sada u vlasništvu OPG Stanko Čirjak) u istraživanim godinama (Tablica 1.).

**Tablica 1. Vremenske prilike (2013. i 2014.)**

*Table 1. Meteorological data (2013 and 2014)*

Mjesec/Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura zraka (°C) / Air temperature (°C)												
2013.	6,7	5,9	8,5	14,2	16,6	21,1	26,1	25,1	19,0	15,1	11,2	7,0
2014.	8,9	9,5	10,3	13,5	15,6	20,3	22,7	22,5	18,3	15,6	12,8	7,7
Oborine (mm) / Precipitation (mm)												
2013.	167,2	133,5	183,8	84,4	127,7	73,8	9,8	58,1	100,2	115,1	170,1	33,8
2014.	82,2	201,5	51,2	78,7	41,3	41,1	157,2	39,7	333,6	16,1	109,1	105,4

Da bi podatci bili kvantitativni, kao nulti dan zame-tanja ploda (DAFS i vrijeme/*and time* 0) određen je dan kada su plodovi postigli sljedeće dimenzije: dužina 11 mm, širina 9 mm i debljina 8 mm (Soler i sur., 1988., 1989.). Uzorkovalo se po pet uzoraka lista, jezgre, lupine i koštice u svakome terminu. Uzorci su kalendarski uzima-ni od svibnja do početka berbe (2. rujna 2013., odnosno 25. kolovoza 2014.) u 12 termina. Svaki uzorak obuhvatio je pet stabala, a sa svakoga stabla uzeto je 20 plodova i 100 listova (100 plodova i 500 listova). Stabla su odabra-na slučajnim odabirom i bila su grupirana u grupe po pet za svaki uzorak (ukupno 25 stabala). Uzorci su prirodno prosušeni i čuvani na temperaturi od  $-20^{\circ}\text{C}$  do analize (Soler i sur., 1988., 1989.). Prije analize uzorci biljnoga materijala osušeni su do konstantne težine na tempera-turi od  $105^{\circ}\text{C}$ , nakon čega su samljeveni u fine čestice mikronske veličine. Samljeveni uzorci biljnoga materijala (1g) spaljeni su mokrim postupkom prema relevantnoj metodi (McQuaker i sur., 1979.) u smjesi  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$  a zatim je očitano Pb na atomskom apsorpcijskom spek-trofotometrijom (Atomic Absorption Spectrophotometry, PU 9100 X AAS). Svi su podatci statistički analizirani pomoću SPSS paketa (verzija 11.5).

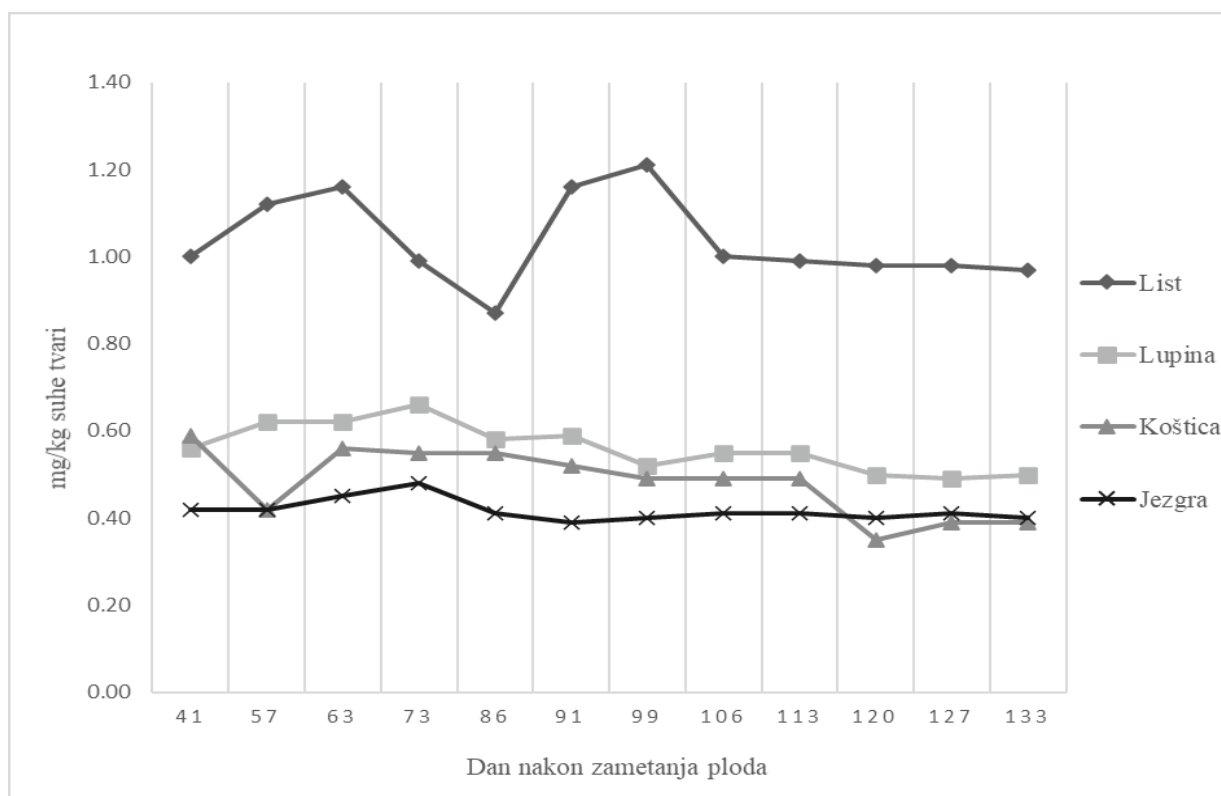
## REZULTATI I RASPRAVA

*Dinamika nakupljanja Pb u listu i plodu bajama.* Poznato je da je koncentracija Pb kod jednogodišnjih biljnih vrsta višestruko veća negoli kod voćaka, što je dokazano i istraživanjima provedenima na bajamu (Roba

i sur., 2016.). Generalno — od početka mjerenja (DAFS) u našem istraživanju — koncentracija Pb pala je u svim dijelovima ploda, dok je kod lista utvrđena padajuća dvostruka sigmoidna krivulja. Najznačajniji pad utvrđen je tijekom 86 dana 2013. godine, kada je utvrđena i najmanja koncentracija Pb od  $0,87 \pm 0,082 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$  suhe tvari (Grafikon 1.).

Također je razvidno da je koncentracija Pb u listu bila gotovo dvostruko veća negoli u analiziranim dijelovi-ma ploda, posebice u odnosu na jezgru na kraju vegetaci-je, što ukazuje da je premještanje Pb iz lista u jezgru bilo vrlo slabo. Pojačano nakupljanje Pb u listu podudarno je s recentnim znanstvenim istraživanjima (Khan i sur., 2008.; Aydin i Pakyürek, 2020.), koja tvrde da lisnato povrće znatno akumulira Pb. Prosječna koncentracija Pb u 2013. godini iznosila je u listu  $1,0811 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$  suhe tvari, u lupini  $0,5633 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$  suhe tvari, koštici  $0,4825 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$  suhe tvari te u jezgri  $0,4200 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$  suhe tvari (Tablica 1.). Početna veća koncentracija Pb može se povezati s pojačanom trofičkom aktivnošću stabala bajama početkom vegetacije i/ili s razinama pojedinih elemenata (Ca i sl.) u toj fenofazi (Kim i sur., 2002.).

Iz grafikona 1. i tablice 2. također je vidljivo da je najniža koncentracija Pb bila u jezgri, što upućuje na slabu translokaciju Pb iz lista i ostalih dijelova ploda zbog slabe mobilnosti i imobilizacije Pb (Kumar i sur., 2020.). Glede varijabilnosti koncentracije Pb, najviša je u listu ( $\text{SD} = 0,12272$ ), a najmanja u jezgri ( $\text{SD} = 0,02523$ ), što je podudarno s nakupljanjem suhe tvari u plodu.



**Grafikon 1. Dinamika nakupljanja Pb u listu, jezgri, lupini i koštici u 2013. godini.**

*Figure 1. The dynamic of Pb accumulation in the almond leaves, kernel, exocarp, and endocarp in 2013.*

Slična padajuća krivulja razine koncentracija Pb u listu i pojedinim dijelovima ploda utvrđena je i u 2014. godini (Grafikon 2.), s time da su utvrđene niže razine negoli u 2013. godini. Razlog tome su klimatske prilike,

odnosno mala količina oborina u početnoj i intenzivnoj fazi rasta mladica u 2014. godini, kao i niže prosječne temperature u travnju, svibnju i lipnju.

**Tablica 2. Razina Pb u listu i dijelovima ploda u 2013. godini ( $\text{mg}^{-1}$  kg suhe tvari).**

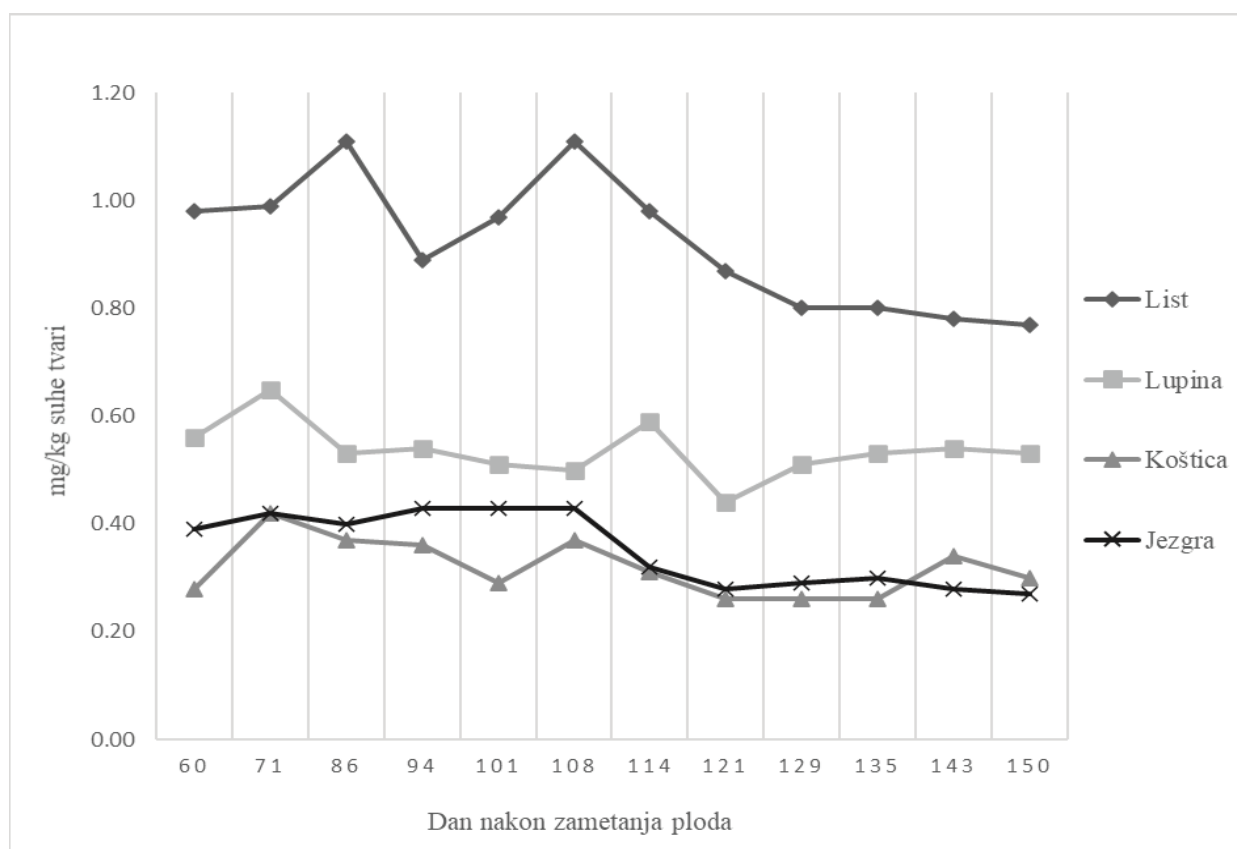
Table 2. The level of Pb in the leaves and in the parts of the fruit in 2013 ( $\text{mg}^{-1}$  kg of dry weight).

	N	Min.	Max.	Prosjeak / Average	SD
List/Leaf	12	0,87	1,23	1,0811	0,12272
Lupina/Exocarp	12	0,49	0,66	0,5633	0,05245
Koštica/Endocarp	12	0,35	0,59	0,4825	0,07794
Jezgra/Kernel	12	0,39	0,48	0,4200	0,02523
Valjano/Valid N	12				

N – broj termina – number of appointments; Min. – minimum - *Minimum*; Max. – maksimum - *Maximum*; SD – standardna devijacija – *Standard Deviation*

Razina Pb u listu imala je izraženu dvostruku sigmoidnu krivulju, pri čemu se značajan pad dogodio 94. dan nakon zametanja ploda, a razlog tomu je vjerojatno kasni-

ja cvatnja i kretanje vegetacije u 2014. godini. Dakle, pad je utvrđen 86. dan nakon zametanja ploda (DAFS) u 2013. godini, odnosno 94. dan u 2013. godini.



**Grafikon 2. Dinamika nakupljanja Pb u listu, jezgri, lupini i koštici u 2014. godini.**

Figure 2. The dynamic of Pb accumulation in the almond leaves, kernel, exocarp, and endocarp in 2014.

Iz tablice 3. također se može iščitati da je razina Pb više negoli dvostruko viša u listu u odnosu na jezgru ( $\text{Mean}_{\text{leaf}} = 0,9667$ ;  $\text{Mean}_{\text{seeds}} = 0,3550$ ) i ostale dijelove

ploda. Također se može uočiti da je varijabilnost najveća u listu, a manja u dijelovima ploda.

**Tablica 3. Razine Pb u listu i dijelovima ploda u 2014. godini ( $\text{mg}^{-1}$  kg suhe tvari).**Table 3. The level of Pb in the leaves and in the parts of the fruit in 2014 ( $\text{mg}^{-1}$  kg of dry weight).

	N	Min.	Max.	Prosjeak/Average	SD
List / Leaf	12	0,80	1,11	0,9667	0,10308
Lupina / Exocarp	12	0,44	0,65	0,5358	0,05089
Koštica / Koštica	12	0,26	0,42	0,3183	0,05289
Jezgra / Kernel	12	0,28	0,43	0,3550	0,06626
Valjano / Valid N	12				

Min. – minimum - *Minimum*; Max. – maksimum-*Maximum*; SD – standardna devijacija – *Standard Deviation*; N – broj termina – *number of appointments*

U obje godine uočavaju se pravilnosti/podudarnosti razina Pb u listu i dijelovima plodova. Niže razine Pb u 2014. godini odraz su kasnijega kretanja vegetacije i klimatskih prilika (prosječne temperature su u travnju, svibnju, lipnju, srpnju i kolovozu 2014. godine bile za oko  $2^{\circ}\text{C}$  niže). Nadalje, iz grafikona 1 i tablice 2. vidi se da razina Pb u jezgri u 2013 godini neznatno varira ( $\text{SD}_{2013} = 0,02523$ ) u odnosu na 2014. godinu, kada je varijabilnost izraženija ( $\text{SD}_{2014} = 0,06626$ ) i znatno opada prema kraju vegetacije (Grafikon 2. i Tablica 3.).

Dobiveni rezultati podudarni su s nakupljanjem biogenih elemenata, odnosno metala Zn i Cd u listu i dijelovima ploda bajama (Vrsaljko, 1998.; Vrsaljko i sur., 2015.). Razina Pb u jezgri u fenofazi zrelosti bila je niža u 2014. godini (Mean =  $0,27 \pm 0,031$ ) u odnosu na 2013. godinu (Mean =  $0,40 \pm 0,021$ ). Prema Sattaru i sur. (1989.) ( $1,02 \text{ mg/kg}$  suhe tvari), razina Pb u jezgri bajama uzgojenih u ekološkim uvjetima Ravnih kotara je od 2,5 do 4 puta niža i kreće se slično kao i u jezgričavome svježem voću (Kaya, 2010.; Murtić i sur., 2014.; Einolghozati i sur., 2022.), odnosno u šipku (Aydın i Pakyürek, 2020.). Budući da jezgra bajama (sorta 'Ferragnes') sadrži oko 50 % (49,61-57,57%) suhe tvari (Vrsaljko, 1999.), a jezgričavo voće od 14 do 18 % (oko 3 puta manje), utvrđena razina Pb u jezgri bajama znatno je niža i sukladna je preporukama Organizacije za prehranu i poljoprivredu (FAO) i Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) iz 2018. S ovakvom razinom Pb u jezgri, jezgra bajama proizvedena

u ekološkim uvjetima Ravnih kotara može se koristiti u pripremi hrane za dojenčad.

*Korelacija u nakupljanju Pb u listu, koštici, lupini i jezgri.* Zbog jednostavnosti, izračunani su i prikazani korelacijski odnosi koncentracija Pb tijekom cijele vegetacije između lista, jezgre, koštice i lupine (Tablice 4. i 5.). Uočena je slaba negativna korelacija razina Pb između jezgre i lista u 2013. godini i jaka pozitivna korelacija u 2014. godini ( $r_{2013} = -0,257$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ;  $r_{2014} = 0,608$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ), što se može objasniti različitim klimatskim prilikama u godinama istraživanja. Naime, 2013. godina bila je ona s više oborina i višim prosječnim temperaturama u vrijeme intenzivnoga rasta mladica i ploda (oko  $2^{\circ}\text{C}$ ), što je za posljedicu imalo veću aktivnost lista te pojačano usvajanje Pb, dok su razine Pb u jezgri praktički podudarne u obje istraživane godine. Istovremeno su negativno nabijene molekule pektina u staničnoj stijenci vjerojatno imobilizirale ione Pb ili je došlo do taloženja netopljivih soli Pb u plazmatskoj membrani (Kushwaha i sur., 2018.). Gleda li se pak korelacija između jezgre i lupine, u 2013. godini je signifikantno pozitivno jaka ( $r_{2013} = 0,605^*$ ;  $n = 12$ ,  $P < 0,05$ ), dok je u 2014. godini slaba pozitivna korelacija ( $r_{2014} = 0,298$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ). Nadalje, korelacija razina Pb između jezgre i koštice u 2013. godini je vrlo slaba pozitivna, a u 2014. godini signifikantno jaka pozitivna ( $r_{2013} = 0,277$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ;  $r_{2014} = 0,615^*$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ).

**Tablica 4. Korelacija između koncentracije Pb u listu, lupini, koštici i jezgri u 2013.**

Table 4. A correlation between the Pb concentrations in the leaves, exocarp, endocarp, and kernel in 2013.

		List / Leaf	Lupina / Exocarp	Koštica / Endocarp	Jezgra / Kernel
List / Leaf	Pearson Correlation	1	-,320	-,503	-,257
	Sig. (2-tailed)	.	,401	,167	,504
	N	12	12	12	12
Lupina / Exocarp	Pearson Correlation	-,320	1	,618(*)	,605(*)
	Sig. (2-tailed)	,401	.	,032	,037
	N	12	12	12	12
Koštica / Endocarp	Pearson Correlation	-,503	,618(*)	1	,277
	Sig. (2-tailed)	,167	,032	.	,383
	N	12	12	12	12
Jezgra / Kernel	Pearson Correlation	-,257	,605(*)	,277	1
	Sig. (2-tailed)	,504	,037	,383	.
	N	12	12	12	12

\* Statistička signifikantnost ( $p < 0,005$ )

\* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Korelacije između koštice i lupine su pozitivno jake u obje istraživane godine, s time da je u 2013. godini

signifikantno jaka ( $r_{2013} = 0,618^*$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ;  $r_{2014} = 0,561$ ,  $n = 12$ ,  $P < 0,01$ ).

**Tablica 5. Korelacija između koncentracije Pb u listu, lupini, koštici i jezgri u 2014.**

Table 5. A correlation between the Pb concentrations in the leaves, exocarp, endocarp, and kernel in 2014.

		List / Leaf	Lupina / Exocarp	Koštica / Endocarp	Jezgra / Kernel
List / Leaf	Pearson Correlation	1	,222	,606	,608
	Sig. (2-tailed)	.	,566	,083	,083
	N	12	12	12	12
Lupina / Exocarp	Pearson Correlation	,222	1	,561	,298
	Sig. (2-tailed)	,566	.	,058	,347
	N	12	12	12	12
Koštica / Endocarp	Pearson Correlation	,606	,561	1	,615(*)
	Sig. (2-tailed)	,083	,058	.	,033
	N	12	12	12	12
Jezgra / Kernel	Pearson Correlation	,608	,298	,615(*)	1
	Sig. (2-tailed)	,083	,347	,033	.
	N	12	12	12	12

\* statistička signifikantnost ( $p < 0,005$ )

\* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Gledajući razinu Pb u listu i u pojedinim dijelovima ploda u 2013. godini, uočavamo negativnu korelativnu povezanost u odnosu na 2014. godinu, kada je korelativna povezanost pozitivna. Razlog je u vremenskim prilikama ovisno o godini istraživanja i pojačanoj trofičnosti lista u 2013. godini, a time i pojačanome usvajanju Pb u odnosu na dijelove ploda koji ne slijede taj trend. Korelacije razina Pb između lista i dijelova ploda istraživali su Momchilova i sur. (2016.), a utvrdili su pozitivne korelacije, što je podudarno s dobivenim rezultatima u ovome istraživanju.

## ZAKLJUČAK

Prisutnost Pb u jezgri bajama u ekološkim uvjetima Ravnih kotara neznatna je u odnosu na drugo voće te može imati pozitivne implikacije na prehranu ljudi, a može se koristiti i kao funkcionalna hrana, odnosno može se koristiti i u pripravicima hrane za dojenčad.

## LITERATURA

- Ahamad, M. I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M. S., Sajid, M., Ahamad, M.I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M.S., Sajid, M., Su, P. & Khan, A. J. (2020). Contamination level, ecological risk, and source identification of heavy metals in the hyporheic zone of the Weihe River, China. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 1070. <https://doi.org/10.3390/ijerph17031070>.
- Ali, F., Ullah, H., & Khan, I. (2017). Heavy Metals Accumulation in Vegetables Irrigated with Industrial Influent and Possible Impact of such Vegetables on Human Health. *Sarhad Journal of Agriculture*, 33(3). <http://dx.doi.org/10.17582/journal.sja/2017/33.3.489.500>
- Alsafran, M., Usman, K., Al Jabri, H., & Rizwan, M. (2021). Ecological and Health Risks Assessment of Potentially Toxic Metals and Metalloids Contaminants - A

Case Study of Agricultural Soils in Qatar. *Toxics* 2021, 9(2), 35; <https://doi.org/10.3390/toxics9020035>

- Arpadjan, S., Momchilova, S., Venelinov, T., Blagoeva, E., & Nikolova, M. (2013). Bioaccessibility of Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, and Zn in hazelnut and walnut kernels investigated by an enzymolysis approach. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(25), 6086-6091. <https://doi.org/10.1021/jf401816j>
- Aydın, Ş. D., & Pakyürek, M. (2020). Heavy metal accumulation potential in pomegranate fruits and leaves grown in roadside orchards. *PeerJ*, 8, e8990. <https://doi.org/10.7717/peerj.8990>
- Bielecka, J., Puścion-Jakubik, A., Markiewicz-Żukowska, R., Soroczyńska, J., Nowakowski, P., Grabia, M., ... & Socha, K. (2021). Assessment of the Safe Consumption of Nuts in Terms of the Content of Toxic Elements with Chemometric Analysis. *Nutrients*, 13(10), 3606. <https://doi.org/10.3390/nu13103606> [www.mdpi.com/journal/nutrients](http://www.mdpi.com/journal/nutrients).
- Chang, C. Y., Yu, H. Y., Chen, J. J., Li, F. B., Zhang, H. H., & Liu, C. P. (2014). Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. *Environmental monitoring and assessment*, 186(3), 1547-1560. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3472-0>
- Cherfi, A., Abdoun, S., & Gaci, O. (2014). Food survey: levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria. *Food and chemical toxicology*, 70, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.04.044>.
- Dreher, M. L., Maher, C. V., & Kearney, P. (1996). The traditional and emerging role of nuts in healthful diets. *Nutrition reviews*, 54(8), 241-245. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1753-4887.1996.tb03941.x>.
- Einolghozati, M., Talebi-Ghane, E., Khazaei, M., & Mehri, F. (2022). The Level of Heavy Metal in Fresh and Processed

- Fruits: A Study Meta-analysis, Systematic Review, and Health Risk Assessment. *Biological Trace Element Research*, 1-15.  
<https://doi.org/10.1007/s12011-022-03332-1>
11. FAO/WHO. (2018). Codex Alimentarius International Food Standard. In General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed; Codex Stan CXS 193-1995; FAO/WHO: Geneva, Switzerland.
  12. Feldman, E. B. (2002). The scientific evidence for a beneficial health relationship between walnuts and coronary heart disease. *The Journal of nutrition*, 132(5), 1062S-1101S. <https://doi.org/10.1093/jn/132.5.1062S>
  13. Hu, F. B. (2003). Plant-based foods and prevention of cardiovascular disease: an overview. *The American journal of clinical nutrition*, 78(3), 544S-551S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/78.3.544S>.
  14. Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
  15. Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., & Zhu, Y. G. (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental pollution*, 152(3), 686-692. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.056>.
  16. Kim, Y. Y., Yang, Y. Y., & Lee, Y. (2002). Pb and Cd uptake in rice roots. *Physiologia Plantarum*, 116(3), 368-372. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3054.2002.1160312.x>.
  17. Kornsteiner, M.; Wagner, K. H.; Elmadafa, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. *Food Chem.* 2005,98, 381-387. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.033>.
  18. Kumar, A., Kumar, A., MMS, C.P., Chaturvedi, A.K., Shabnam, A.A., Subrahmanyam, G., Mondal, R., Gupta, D.K., Malyan, S.K., Kumar, S.S. and A. Khan, S. (2020). Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International journal of environmental research and public health*, 17(7), 2179. <https://doi.org/10.3390/ijerph17072179>
  19. Kushwaha, A., Hans, N., Kumar, S., & Rani, R. (2018). A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 1035-1045. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.049>.
  20. Li, Y., Yang, J. L., & Jiang, Y. (2012). Trace rare earth element detection in food and agricultural products based on flow injection walnut shell packed microcolumn preconcentration coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(12), 3033-3041. <https://doi.org/10.1021/jf2049646>
  21. Liu, M., Du, M., Zhang, Y., Xu, W., Wang, C., Wang, K., & Zhang, L. (2013). Purification and identification of an ACE inhibitory peptide from walnut protein. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(17), 4097-4100. <https://doi.org/10.1021/jf4001378>
  22. Mahmoud, K. M., & Yasin, R. T. (2016). Quantitative Analysis of Some Metals in Alomond Kernel in Erbil City. *Int. J. Pharma Sci. Res*, 7, 32-37.
  23. Maleki, A., & Zarasvand, M. A. (2008). Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. *Southeast Asian journal of tropical medicine and public health*, 39(2), 335.
  24. McQuaker, N. R., Brown, D. F., & Kluckner, P. D. (1979). Digestion of environmental materials for analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 51(7), 1082-1084. <https://doi.org/10.1021/ac50043a071>
  25. Momchilova, S., Arpadjan, S. and Blagoeva, E., 2016. Accumulation of microelements Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn in walnuts (*Juglans regia* L.) depending on the cultivar and the harvesting year. *Bulg. Chem. Commun*, 48, pp.50-54.
  26. Mukuddem-Petersen, J., Oosthuizen, W., & Jerling, J. C. (2005). A systematic review of the effects of nuts on blood lipid profiles in humans. *The Journal of nutrition*, 135(9), 2082-2089. <https://doi.org/10.1093/jn/135.9.2082>
  27. Murtić, S., Brković, D., Đurić, M., & Vujinović, I. (2014). Heavy metal dynamics in the soil-leaf-fruit system under intensive apple cultivation. *Acta Agriculturae Serbica*, 19(38), 123-132.
  28. Nițu, M., Pruteanu, A., Bordean, D. M., Popescu, C., Deak, G., Boboc, M., & Mustățea, G. (2019). Researches on the accumulation and transfer of heavy metals in the soil in tomatoes-*Solanum lycopersicum*. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 112, p. 03020). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911203020>.
  29. Pelvan, E., Alasalvar, C., & Uzman, S. (2012). Effects of roasting on the antioxidant status and phenolic profiles of commercial Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(5), 1218-1223. <https://doi.org/10.1021/jf204893x>. Epub 2012 Jan 27.
  30. Pourrut, B., Shahid, M., Dumat, C., Winterton, P., & Pinelli, E. (2011). Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Reviews of environmental contamination and toxicology volume 213*, 113-136. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6_4)
  31. Ramadan, M. A. E., & Al-Ashkar, E. A. (2007). The effect of different fertilizers on the heavy metals in soil and tomato plant. *Australian Journal of Basic and Applied*, 1, 300-306.
  32. Rehman, M. Z. U., Rizwan, M., Ali, S., Ok, Y. S., Ishaque, W., and Saifullah et al. (2017). Remediation of heavy metal contaminated soils by using *Solanum nigrum*: a review. *Ecotox. Environ. Safe*. 143, 236-248. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.038>
  33. Roba, C., Roșu, C., Pișteea, I., Ozunu, A. and Baciuc, C., 2016. Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), pp.6062-6073. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4799-6>.
  34. Saadaoui, W., Gamboa-Rosales, H., Sifuentes-Gallardo, C., Durán-Muñoz, H., Abrougui, K., Mohammadi, A., & Tarchoun, N. (2022). Effects of Lead, Copper and Cadmium on Bioaccumulation and Translocation Factors and Biosynthesis of Photosynthetic Pigments in *Vicia faba* L. (Broad Beans) at Different Stages of Growth. *Applied Sciences*, 12(18), 8941. <https://doi.org/10.3390/app12188941>



35. Sarwar, N., Imran, M., Shaheen, M. R., Ishaque, W., Kamran, M. A., Matloob, A., ... & Hussain, S. (2017). Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives. *Chemosphere*, 171, 710-721. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.116>
36. Sattar, A., Wahid, M., & Durrani, S. K. (1989). Concentration of selected heavy metals in spices, dry fruits and plant nuts. *Plant Foods for Human Nutrition*, 39(3), 279-286. <https://doi.org/10.1007/BF01091938>
37. Soler, L., Canellas, J., & Saura-Calixto, F. (1988). Oil content and fatty acid composition of developing almond seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36(4), 695-697. <https://doi.org/10.1021/jf00082a007>
38. Soler, L., Canellas, J., & Saura-Calixto, F. (1989). Changes in carbohydrate and protein content and composition of developing almond seeds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 37(5), 1400-1404. <https://doi.org/10.1021/jf00089a042>
39. Venkatachalam, M., & Sathe, S. K. (2006). Chemical composition of selected edible nut seeds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(13), 4705-4714. <https://doi.org/10.1021/jf0606959>
40. Vrsaljko, A. (1996). Fiziologija rasta i kvaliteta plodova bajama cv. Ferragnes u Ravnim koratima. Doktorska diseertacija, Agronomski fakultet u Zagrebu, 1996.
41. Vrsaljko, A. (1998). The dynamic of biogenetic elements in fruits and leaves of almonds cv. Ferragnes in Ravni Kotari. *Pomologia Croatica: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva*, 4(1-4), 17-43.
42. Vrsaljko, A. (1999). The dynamic of growth of almond fruit cv. Ferragnes, accumulation of dry matter, sugars and fat. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 64(1), 5-20.
43. Vrsaljko, A., & Miljkovic, I. (1997, August). The Dynamics of Protein Accumulation in Almond Fruits (cv. Ferragnes). In *II International Symposium on Pistachios and Almonds 470* (pp. 365-371). <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1998.470.50>
44. Vrsaljko, A., Turalija, A. and Avdic, J. (2015). The dynamics and correlation of Cd and Zn accumulation in leaves and fruit parts of almond (*Prunus amygdalus*) cultivar Ferragnes. *Adv Plants Agric Res*, 2(7), pp.318-324.
45. Yan, A., Wang, Y., Tan, S. N., Mohd Yusof, M. L., Ghosh, S., & Chen, Z. (2020). Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land. *Frontiers in Plant Science*, 11, 359. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00359>
46. Yang, X. E., He, Z. L., & Mahmood, Q. (2007). Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *Journal of Zhejiang University Science B*, 8(1), 1-13. <https://doi.org/10.1631/jzus.2007.B0001>

## THE DYNAMIC OF LEAD ACCUMULATION IN THE ALMOND LEAVES AND IN THE PARTS OF THE FRUIT

### SUMMARY

**Almond fruits (kernels) are considered to be healthy all across the globe as they contain, in addition to their high nutritional value, an increased concentration of essential biomolecules that have positive effects on human metabolism and, at the same time, prevent the most important immune diseases. , As a result, in the ecological conditions of the Ravni Kotari area, the two-year studies of lead (Pb) accumulation in the leaves and certain parts of the fruit were carried out, and their correlations were calculated. Subsequent to the day on which the fruit was set (DAFS) till germination, the level of Pb decreased slightly in all parts of the fruit, whereas the direction manifested a double sigmoid curve when it comes to the leaf. The level of Pb in the leaf was almost twice as high when compared to the parts of the fruit, especially in relation to the kernels, and toward the end of vegetation, which indicates a weak transfer of Pb from the leaf to the kernel and/or an immobilization of Pb in the leaf endoderm. The concentration of Pb in almond kernel in the phenophase of maturity ranged from  $0.27 \pm 0.031$  to  $0.40 \pm 0.021$  mg/kg of dry matter. This is an extremely low level of concentration if compared to the other fruits, which contain the higher levels of Pb when fresh, often being three to four times greater amounts in terms of dry matter. Positive correlations were found between the kernel and the endocarp, as well as between the kernel and the exocarp. Thus, it is safe to assert that almond kernels produced in the ecological conditions of the Ravni Kotari area may be qualified as "functional food," but they may also constitute an integral part of infant foodstuffs.**

**Keywords: lead, kernel, leaf, endocarp and exocarp**

(Received on November 22, 2022; accepted on May 8, 2023 – *Primljeno 22. studenoga 2022.; prihvaćeno 8. svibnja 2023.*)