

**RAZINA BIOGENIH ELEMENATA I TEŠKIH METALA U
JEZGRI BAJAMA U EKOLOŠKIM UVJETIMA DALMACIJE
(HRVATSKA) - ORGANSKI UZGOJ**

THE LEVEL OF BIOGENIC ELEMENTS AND HEAVY METALS
IN THE ALMOND KERNEL IN THE ECOLOGICAL CONDITIONS
OF DALMATIA (CROATIA) - ORGANIC FARMING

A. Vrsaljko

SAŽETAK

Jezgra bajama, kao i drugi orašasti plodovi sadrži znatne razine biogenih elemenata neophodnih za ljudsko zdravlje. U ekološkim uvjetima Ravnih kotara provedena su istraživanja razina devet biogenih elemenata (N, P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu i Fe) i tri teška metala (As, Cd i Pb). Temeljem rezultata istraživanja, razine biogenih elemenata su u suglasju s istraživanjima u glavnim proizvodnim područjima u svijetu, osim za P i Fe, kojih su razine u našem proizvodnom području značajno više. Glede teških metala, razine Cd i Pb su ispod točke detekcije, a As niža no u ostalim proizvodnim područjima. Kod razina određenih biogenih elemenata i teških metala dolazi do izražaja genetska specifičnost usvajanja istih. Dobiveni rezultati nam potvrđuju da se jezgra bajama iz proizvodnog područja Ravnih kotara odlikuje visokim sadržajem biogenih elemenata i zanemarivom razinom teških metala. Istraživanja dodatno pridonosi boljoj valorizaciji jezgre bajama proizvedenih u ekološkim uvjetima Ravnih kotara, cjenovnoj stimulaciji za proizvođače i zdravstvenoj dobrobiti za konzumente.

Ključne riječi: bajam, biogeni elementi, teški metali

ABSTRACT

The almond kernel, like other nuts, contains significant levels of biogenic elements necessary for human health. In the ecological conditions of Ravni kotari, research was carried out on the levels of nine biogenic elements (N, P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu and Fe) and three heavy metals (As, Cd and Pb). Based on the research results, the levels of biogenic elements are in agreement with research in the main production areas in the world, except for P and Fe, the levels of which are significantly higher in our production area. Regarding heavy

metals, the levels of Cd and Pb are below the detection point, and As is lower than in other production areas. At the levels of certain biogenic elements and heavy metals, the genetic specificity of their adoption comes to the fore. The obtained results confirm that the kernel of almond from the production area of Ravni kotari is characterized by a high content of biogenic elements and a negligible level of heavy metals. Research additionally contributes to the better valorization of the almond kernel produced in the ecological conditions of Ravni kotari, price stimulation for producers and health benefits for consumers.

Key words: almond, biogenic elements, heavy metals

UVOD

Bajami su od davnina poznati kao izvor esencijalnih nutrijenata, traženi kao zdrava hrana i sve popularniji među potrošačima i proizvođačima. Brojne studije o kemijskom sastavu jezgre bajama, odnosno ulozi makro i mikro nutrijenata su pokazale da plodovi bajama i općenito orašasti plodovi imaju brojne hranjive sastojke kao što su masne kiseline, lipidi, aminokiseline, proteini, ugljikohidrati, vitamini, minerali, odnosno sekundarni metaboliti. Više čimbenika utječe na kvalitetu i nutritivnu blagodat bajama, uključujući genetske i okolišne čimbenike. Ova istraživanja su provedena kako bi se naglasila važnost bajama kao zdrave hrane i izvora korisnih biogenih elemenata za ljudsko zdravlje. Valja naglasiti organski uzgoj i dobiti za pojedine organe ljudi, odnosno jačanje imuniteta istih. Stoga se bajam može svrstati u funkcionalnu hranu koja je danas sve više tražena, u odnosu na farmaceutske pripravke.

PREGLED LITERATURE

Voće, a posebice orašasti plodovi zauzimaju posebno mjesto u ljudskoj prehrani jer sadrže važne biološke molekule kao što su proteini (esencijalne aminokiseline), lipidi (esencijalne masne kiseline), ugljikohidrati, polifenoli, vitamini, vlakna, tokoferoli, fitosteroli, biogeni elementi i drugi spojevi neophodni za ljudsko zdravlje (Cherfi, et al., 2014.; Dreher, et al., 1996.; Kornsteiner, et al., 2005.; Venkatachalam and Sathe, 2006.; Pelman, et al., 2012.; Li, et al., 2012.; Liu, et al., 2013.; Arpadjan, et al., 2013.). Konzumacija bajama pozitivno djeluje na zdravstveno stanje, tako da smanjuje učestalost koronarnih bolesti srca i sadržaj kolesterola u krvi, regulira krvni tlak i ima

antikancerogeni učinak (Feldman, 2002.; Hu, 2003.). Jezgra bajama se smatra dobrim izvorom biogenih elemenata kao što su kalcij, magnezij, fosfor, kalij, cink, bakar i mangan (Roduškin, et al., 2008.; Richardson, et al., 2009.; Grundy, Lapsley & Ellis, 2016.; Beltrán Sanahuja, et al., 2021.). Mineralna komponenta (pepeo) u jezgri bajama se kreće oko 3% suhe tvari (Schirra, et al., 1994.; Saura et al., 1988.; Vrsaljko, 1988.; Ozcan, et al., 2011.; Drogoudi, et al., 2012.; Yada et al., 2013.; Roncero, et al., 2020.). Ove vrijednosti mogu varirati ovisno o istraživanjima između 2,3 % (Yada, et al., 2013.) i 5,0 % (Moodley, et al., 2007.). No, razina mineralnih elemenata je osjetno niža od sadržaja pepela (oko 60 %), ako izuzmemo kisik s kojim su u različitim spojevima (Saura, et al., 1998.). Razina svih minerala, isključujući dušik varira od 51,3 % do 55,2.% ukupnog sadržaja pepela (Esteban, 1985.). Mineralni sastav je u najvećoj mjeri pod utjecajem genetske varijabilnosti, geografskog podrijetla i zone uzgoja (Saura-Calixto and Canellas, 1982.), pri čemu su K i P predominantni elementi i čine preko 70 % mineralne frakcije ne računajući dušik. Agregacija makronutrijenata, ne računajući dušik, kreće se u rasponu od 98,0 % do 98,7 % ukupnih minerala (Prats, 2000.). Osnovni mikrobiogeni elementi i elementi u tragovima koji se nalaze u jezgri bajama su natrij, klor, željezo, bakar, mangan i cink, pri čemu se ističe visoka razina željeza i cinka (Ozcan, et al., 2011.; Aslantas et al., 2001.). Općenito gledano, razina koncentracija P i Fe raste od zametanja ploda prema zriobi (Vrsaljko, 1998.; Schira, 1994.) dok razine, Ca, Mg, Mn, Zn i Cu imaju blagu tendenciju pada. Većina znanstvenih istraživanja pruža podatke o glavnim makroelementima: K, P, Ca i Mg, kao i mikroelementima Na, Fe, Cu, Zn i Mn (Yada, et al., 2013.). Gotovo sve te mineralne spojeve koji se nalaze u biljnim tkivima biljke dobivaju iz tla, vode i korištenih gnojiva, stoga je logično da određene varijabilnosti u sadržaju biogenih elemenata u bajamima ovise o zemljopisnom podrijetlu, tlu, vremenskim uvjetima i agrotehnici (Piscopo, et al., 2010.). Jako važan čimbenik koji treba imati na umu pri tumačenju mineralnih komponenti je stupanj zrelosti, posebice kada se radi o Ca, Zn i Fe (Amorello, et al. 2016.; Schirra, et al., 1994.). Makrobiogeni elementi K, Mg, P, a posebice Ca variraju među genotipovima (Drogoudi et al. 2013.; Prats-Moya, et al., 1997.) Ayadi i sur. (2006.) u svojim istraživanjima nisu pronašli značajne razlike na razinama Mg, P i K, ali jesu kod Ca između nekih kultivara i lokalnih genotipova.

Osim što su orašasti plodovi bogati izvor biogenih elemenata, na žalost voćke akumuliraju i teške metale u jestivim i nejestivim dijelovima, te mogu uzrokovati različite disfunkcije kod ljudi (Jarup, et al., 2003.). U tom smislu informacije o koncentraciji teških metala u voću, kao i njihov nutritivni unos

ključni su za procjenu zdravstvenog rizika za ljude (Roba, et al., 2017.). Gotovo polovicu prosječnog unosa Pb, Cd i Hg (Yang, et al., 2007.) uzimamo putem hrane biljnog podrijetla (voće, povrće i žitarice), stoga su vegetarijanci kroz pojačanu konzumaciju voća i povrća najviše pogođeni. Prijašnja, ali i recentna istraživanja pokazuju da ih korijen i nadzemni dio voćaka akumuliraju u malim koncentracijama u odnosu na tlo. Iako prelaze u nadzemni dio biljaka, brojne studije su potvrdile da se prvenstveno nakupljaju u korijenu (Kushwaha, et al., 2018.; Pourrut, et al., 2011.). Općenito, translokacija 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 (bioakumulacija).

Teški metali kao što su olovo (Pb), kadmij (Cd) i arsen (As) se nalaze u pedosferi, iz koje ga apoplast biljnog korijenja apsorbira. Nakon apsorpcije se kreću prema jestivim/nejestivim dijelovima biljke, ulaze u trofički lanac i ugrožavaju ljudsko zdravlje (Ahmad, et al., 2020.; Alsafran, 2021.). Akumuliraju se u ljudskom tijelu putem biomagnifikacije i postaju velika prijetnja (Sarwar, et al., 2010.; Rehman, et al., 2017.; Ramadan and Al-Ashkar, 2007.). Teški metali dolaze u naša tla različitim antropogenim djelovanjem, ponajprije ustaljenom uporabom mineralnih gnojiva i pesticida (Usman, et al., 2019.), stoga su FAO/ WHO (2018.) limitirali gornje dopuštene granice u orašastim plodovima.

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.). Glede bioakumulacije olova, ona započinje kada Pb uđe u korijen putem apoplasta u ksilemske tokove unutarnjeg endoderma. Tijekom transporta, negativno nabijene molekule u staničnoj stijenci, poput pektina, mogu imobilizirati ione Pb, kao i 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 vezanog Pb može izlučiti iz biljke simplastičnim transportom (Kushwaha, et al., 2018.; Vrsaljko, 2023.). Relevantna recentna istraživanja (Saadaoui et al., 2020.; Nitu, et. et al., 2019.; Verma & Dubey, 2003.) potvrđuju da je primarno nakupljanje najotrovnijeg metala Pb u korijenu, dok neki autori (Aydın, and Pakyürek, 2020.; Khan et al. 2008.) potvrđuju da se Pb u nadzemnim dijelovima biljaka većinom nakuplja u lišću, a manje u plodovima (Nitu et al., 2019.). Oni su također utvrdili da

koeficijent prijenosa Pb iz tla i korijena u nadzemne dijelove biljaka, za razliku od ostalih teških metala ima jako nisku vrijednost, kao i postupno smanjenje koeficijenta prijenosa Pb u plod i sjemenku na kraju vegetacije. Tako primjerice Cd ima veću sposobnost prijenosa iz tla u biljke i do 50 puta u odnosu na Pb (Chang, et al., 2014.). Kod nekih voćnih vrsta su istraživane koncentracije teških metala u plodovima (Sattar, et al., 1989.; Kaya, 2010.; Murtić, et al., 2014.; Vrsaljko, 2015.; Aydın, and Pakyürek, 2020.; Einolghozati, et al., 2022.). Među inima, razine Pb u jezgri bajama su istraživali Mahmoud i Yasin (2016.), dok su Momchilova i suradnici (2016.) uz to istraživali i korelacije razina Pb između dijelova ploda i lista.

Kadmij biljka lakše usvaja i prenosi u različite organe biljaka (Jarvis et al., 1976.). Istraživanja o usvajanju Cd iz tla (Cautler and Reins, 1974.) su pokazala da se radi o pasivnoj difuziji Cd u stanice korijena, nakon njegove adsorpcije na negativno mjesto u staničnoj stijenci, gdje može istisnuti Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} (Donnans free space) ili može biti kelatiziran. Uz Cadmijev ion biljke u manjoj mjeri usvajaju, CdSO_4 i CdCl^- (Ueno et al. 2004.). Koncentracija Cd i Zn u biljkama, u ovisnosti je s koncentracijom Cd i Zn u tlima, te kemijskim i fizičkim svojstvima supstrata (Van Bruwaene et al., 1984., Chao et al., 2014.). Pojedine biljne vrste izložene sličnim vanjskim koncentracijama Cd razlikuju se u primanju i/ili unutarnjoj distribuciji Cd (Florijin and Van Beusichen, 1993., Ma et al., 2005., Lu et al., 2008.). Razlika Cd distribucije može biti rezultat razlike u kapacitetu zadržavanja apsorbiranog Cd u korijenu i/ili varijacije opskrbljenosti ksilema, odnosno Cd retranslokacije u floem (Lu et al., 2008.). Isto tako Cd se slabo premješta iz lišća u sjemenke, koje se koriste u ishrani ljudi (Sankaran et al., 2008.; Vrsaljko, et al., 2015.).

Arsen je prisutan u okolišu u različitim kemijskim oblicima, obično kao trovalentni arsenit (As^{+3}) i peterovalentni arsenat (As^{+5}), prvenstveno u tlu i podzemnim vodama (Smith, et al., 1992.; Irgolic, 1994; Zeng, et al., 2005.). Arsen (As) se koristio u pesticidima (npr. kalcijev arsenat, olovni arsenat, bakrov arsenat) koji su se primjenjivali u voćnjacima, a budući se As vrlo sporo ispire iz tla, kumulativno onečišćenje tala i danas traje (Hood, 2006; Schooley, et al., 2008.). Stupanj kontaminacije plodova ovisi o koncentraciji arsena u tlu. Zbog relativno visoke topljivosti arsena u vodi lisnati i korjenasti dijelovi pokazuju veće razine As, dok u nekim slučajevima može uzrokovati i fitotoksičnost kod osjetljivijih kultura (Stilwell et al. 2006.; McBride, et al., 2015.). Među rijetkima koji su istraživali arsen u jezgri bajama su Moodlley et al. (2007.) i utvrdili razinu od 0.013 ± 0.004 do $0.024 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$.

MATERIJAL I METODE

Voćnjak/*The orchard*. Za navedena istraživanja je odabran bajamik starosti 12 godina, u punom rodu i u kojem se provode potrebne agrotehničke mjere u skladu s načelima organske poljoprivrede. U bajamiku u kojem se nalazi više sorata, odabrane su dvije gospodarsko-biološki najvažnije Ferragnes i Ferraduel koje su cijepljene na podlozi GF677. Istovremeno je u istraživanje uključen sjemenjak bajama (tradicijski način uzgoja).

Predmet istraživanja/*Research subject*. Istraživani su biogeni elementi i teški metali. Od biogenih elemenata istraživani su dušik (N), fosfor (P), kalij (K), kalcij (Ca), Magnezij (Mg), Mangan (Mn), Cink (Zn), bakar (Cu) i Željezo (Fe). Od teških metala istraživani su arsen (As), kadmij (Cd) i olovo (Pb).

Vrijeme i način uzimanja uzoraka/*Sampling manner*. Istraživanja su provedena u 2022. godini, a uzorci uzimani u optimalnoj zrelosti (koncem kolovoza). Uzimalo se pet uzoraka za svaku sortu i sjemenjak. Svaki uzorak je obuhvaćao 10 stabala, što je ukupno 20 stabala u nasadu i 10 stabala sjemenjaka (10 genotipova). Stabla su odabrana slučajnim odabirom. Uzorci su prirodno prosušeni i čuvani na temperaturi od -20 °C do analize.

Analiza uzoraka/*Sample analysis*. Prije analize su uzorci biljnog materijala osušeni do konstantne težine na temperaturi od 105 °C, nakon čega su samljeveni u fine čestice mikronske veličine. Samljeveni uzorci biljnog materijala (1 g) spaljeni su mokrim postupkom prema relevantnoj metodi u smjesi HNO₃/HF/HClO₄ a zatim očitani elementi na Atomic Absorption Spectrophotometry (PU 9100 X AAS). Metode koje su korištene: RU-MET-008; PB -223/ICP/ ed. I; RU-MET-062/ed. III; RU-MET-113/ed. I.

Statistička analiza/*Statistical analysis*. Svi su podaci statistički analizirani pomoću SPSS paketa (verzija 11.5.).

REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Istraživanja su obuhvatila devet biogenih elemenata, odnosno 3 teška metala kod navedenih kultivara, a rezultati su komparirani s rezultatima iz najznačajnijih proizvodnih područja u svijetu.

Razine biogenih elemenata u jezgri bajama

Rezultati istraživanja (Tablica 1) biogenih elemenata u jezgri bajama su uz neznatne varijacije u okvirima davnijih i recentnih istraživanja u svijetu (Barbera et al., 1984.; Esteban, 1985.; Saura et al., 1988.; Schira et al., 1994.; Prats, 2000.; Aslantas, 2001.; Moodley, et al., 2007.; Ozcan et al., 2011.; Dragoudi et al., 2012.; Yada et al., 2013.; Sudhakar et al., 2018.; Simsek et al., 2018.; Barreco et al., 2020.) i kod nas (Vrsaljko, 2015. i 2023.).

Tablica 1. Razina sadržaja elemenata u jezgri sorti Ferragnes, Ferraduel i Sjemenjaka (mg/kg suhe tvari)

Table 1 Levels of element content in kernel for variety Ferragnes, Ferraduel and Seedling (mg/kg dry weight)

Element	Sorta - Variety		
	Ferragnes	Ferraduel	Sjemenjak/Seedling
N	3.68±0.042	3.70±0.052	3.80±0.054
P	960±1.11	780±1.41**	970±1.51
K	817±2.26	860±2.25*	960±3.36**
Ca	228±0.49	215±0.38*	229±0.49
Mg	250±0.36	241±0.12*	246±0.26
Mn	0.89±0.06	0.90±0.05	0.80±0.06*
Zn	3.04±0.41	2.98±0.21	3.61±0.40*
Cu	2.20±0.013	1.9±0.012	0,021±0.013
Fe	8.00±0.53	7.3±0.43*	7.7±0.38

Dušik (N). Razine dušika u jezgri bajama je u suglasju s razinama u drugim europskim područjima, kao i u Kaliforniji, odnosno Indiji i Južnoj Africi. Među kultivarima nema značajnog odstupanja.

Fosfor (P). Glede razine fosfora dobiveni rezultati, odnosno razine fosfora se kreću blizu 1g na 100 grama suhe tvari, što je nešto više u odnosu na rezultate u proizvodnom području Turske (Ozcan et al., 2011.) i znatno više u odnosu na ostala proizvodna područja u Europi, Kaliforniji i Indiji (Barbera et al., 1984.; Esteban, 1985.; Saura et al., 1988.; Schira et al., 1994.; Prats, 2000.; Aslantas, 2001.; Moodley, et al., 2007.; Dragoudi et al., 2012.; Yada et al., 2013.; Sudhakar et al., 2018.; Simsek et al., 2018.) i znatno više razine u odnosu na primjerice Italiju (300 mg/100 g). Unutar 2 kultivara i genotipa sjemenjaka značajno nižu razinu ima sorta Ferraduel.

Kalij (K). Razina kalija se kreće oko 900 mg/100 g, što je u suglasju s ostalim proizvodnim područjima, pri čemu odskače proizvodno područje Turske (Aslantas, et al., 2001.; Ozcan, et al., 2011.). Unutar analiziranih genotipova značajno veću koncentraciju ima sjemenjak bajama.

Kalcij (Ca). Razina kalcija slijedi razine kalija, tako da su više razine u proizvodnom području Turske, a u relacijama ostalih proizvodnih područja (Barreco et al., 2020.). Među genotipovima nešto značajnije je odstupanje kultivara Ferraduel (niža razina).

Magnezij (Mg). Glede razina magnezija, rezultati pokazuju da se nalaze unutar rezultata kultivara u ostalim proizvodnim područjima (Esteban, 1985.; Saura et al., 1988.; Prats, 2000.; Aslantas, 2001.; Moodley, et al., 2007.; Ozcan et al., 2011.; Dragoudi et al., 2012; Yada et al., 2013.; Simsek et al., 2018.; Barreco et al., 2020.), osim u proizvodnom području Italije, gdje je znatno manja razina (Barbera et al., 1984.). Unutar genotipova, značajnija razlika je kod sorte Ferraduel (manja razina).

Mangan (Mn). Razina mangana kod istraživanih genotipova je niža (oko 0.9 mg/100 g) u odnosu na ostala proizvodna područja u svijetu (Barreco et al., 2020.), dok među genotipovima znatnije odstupa sjemenjak (niža razina).

Cink (Zn). Razina cinka u odnosu na ostala proizvodna područja se kreće u okviru rezultata u ostalim proizvodnim područjima, s time da znatno odstupa u odnosu na Tursku i Italiju (Barbera et al., 1984.; Aslantas et al., 2001.; Simsek et al., 2018.). Unutar genotipova značajnija viša razina je kod sjemenjaka.

Bakar (Cu). Glede razina bakra, rezultati pokazuju da se nalaze o okviru rezultata kultivara u ostalim proizvodnim područjima, no negdje su značajnije niže razine, kao npr. U Italiji (Schira et al., 1994.; Ozcan et al., 2011.; Yada et al., 2013.).

Željezo (Fe). Razina željeza je znatno viša u odnosu na ostale kultivare (Barreco et al., 2020), odnosno proizvodnja područja. To možemo potkrijepiti s tipom tla crvenica (Terra rossa), koje sadrži velike koncentracije željeznih spojeva. Unutar kultivara značajnije manje razine ima kultivar Ferraduel.

Razine teških metala u jezgri bajama

Istraživanja su se protegnula i na 3 teška metala, pri čemu je iznad točke detekcije samo arsen (As). Iako su neki teški metali poput kobalta, bakra, kroma, mangana i nikla potrebni ljudima u malim omjerima, drugi mogu biti kancerogeni ili toksični, odnosno mogu djelovati na središnji živčani sustav (mangan, živa, olovo, arsen), bubrege ili jetru (živa, olovo, kadmij, bakar), ili pak kožu, kosti ili zube (nikal, kadmij, bakar, krom).

Tablica 2. Razina sadržaja teških metala u jezgri sorti *Ferragnes*, *Ferraduel* i *Sjemenjaka* (mg/kg suhe tvari)

Table 2 Levels of heavy metal content in kernel for variety *Ferragnes*, *Ferraduel* and *Seedling* (mg/kg dry weight)

Element	Sorta - Variety		
	Ferragnes	Ferraduel	Sjemenjak/Seedling
As	0,043±0.002**	0,051±0.001	0,052±0.003
Cd	<0,025	<0,025	<0,025
Pb	<0,025	<0,025	<0,025

Arsen (As). Unutar 2 kultivara i genotipa sjemenjaka značajno nižu razinu ima sorta *Ferragnes*. Glede arsena u jezgri bajama imamo jako malo istraživanja. Među rijetkima su Moodlley et al. (2007.), kod kojih je nađena niža koncentracija ovog toksičnog elementa.

Glede kadmija (Cd) i olova (Pb), njihove razine u jezgri bajama su ispod točke detekcije.

ZAKLJUČAK

Temeljem istraživanja devet makro i mikro elemenata i tri teška metala može se zaključiti:

- Razina biogenih elemenata N, K, Ca, Mg, Mn, Zn i Cu kod istraživanih kultivara i lokalnog genotipa je u suglasju s ostalim proizvodnim područjima i kultivarima, dok se odlikuju znatno višim razinama P i Fe.
- Unutra kultivara i lokalnog genotipa dolazi do izražaja genetska specifičnost u razinama P (značajno nižu razinu ima lokalni genotip), K (značajno veću razinu ima lokalni genotip), Ca (značajno manju razinu ima kultivar *Ferraduel*), Mg (značajno nižu razinu ima kultivar *Ferraduel*), Mn (značajno manju razinu ima lokalni genotip), Zn (značajno veću razinu ima lokalni genotip) i Fe (značajno manju razinu ima kultivar *Ferraduel*).

- teški metali Cd i Pb su ispod razine detekcije u jezgri bajama, dok je razina As u našem proizvodnom području niža u odnosu na ostala proizvodna područja. Unutar istraživanih kultivara i lokalnog genotipa značajno nižu razinu ima Kultivar Ferragnes, što je znakovit plus jer je to vodeći kultivar u suvremenima nasadima (50 do 70 % i više).

Zaključno, po istraživanim parametrima jezgra bajama iz proizvodnog područja Dalmacije se može (i mora) deklarirati kao vrsna funkcionalna hrana.

LITERATURA

1. Ahamad, M. I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M. S., Sajid, M., & 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. doi: 10.3390/ijerph17031070.
2. 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>
3. Amorello, D., Orecchio, S., Pace, A., & Barreca, S. (2016.). Discrimination of almonds (*Prunus dulcis*) geographical origin by minerals and fatty acids profiling. *Natural Product Research*, 30(18): 2107-2110.
4. 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>
5. Aslantas, R., Guleryuz, M., & Turan, M. (2001.): Some chemical contents of selected almond (*Prunus amygdalus* Batsch) types. *Cahiers Options Méditerranéennes*, 56: 347-350.
6. Ayadi, M., Ghrab, M., Gargouri, K., Elloumi, O., Zribi, F., Mimoun, M. B., ... & Guedri, W. (2006.): Kernel characteristics of almond cultivars under rainfed conditions. *Acta Horticulturae*, 726, 377.
7. 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>
8. Barreca, D., Nabavi, S. M., Sureda, A., Rasekhian, M., Raciti, R., Silva, A. S., & Mandalari, G. (2020.): Almonds (*Prunus dulcis* Mill. DA webb): A source of nutrients and health-promoting compounds. *Nutrients*, 12(3): 672.

9. Beltrán Sanahuja, A., Maestre Pérez, S. E., Grané Teruel, N., Valdés García, A., & Prats Moya, M. S. (2021.): Variability of chemical profile in almonds (*Prunus dulcis*) of different cultivars and origins. *Foods*, 10(1): 153.
10. 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. DOI: 10.1007/s10661-013-3472-0
11. Chao, H. H., Guo, C. H., Huang, C. B., Chen, P. C., Li, H. C., Hsiung, D. Y., & Chou, Y. K. (2014.): Arsenic, cadmium, lead, and aluminium concentrations in human milk at early stages of lactation. *Pediatrics & Neonatology*, 55(2), 127-134.
12. 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. DOI: 10.1016/j.fct.2014.04.044
13. Cutler, J. M., & Rains, D. W. (1974.): Characterization of cadmium uptake by plant tissue. *Plant Physiology*, 54(1). 67-71.
14. 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. DOI: 10.1111/j.1753-4887.1996.tb03941.x
15. Drogoudi, P. D., Pantelidis, G., Bacchetta, L., De Giorgio, D., Duval, H., Metzidakis, I., & Spera, D. (2013.): Protein and mineral nutrient contents in kernels from 72 sweet almond cultivars and accessions grown in France, Greece and Italy. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64(2), 202-209. doi:10.3109/09637486.2012.728202
16. 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. DOI: 10.1007/s12011-022-03332-1
17. Esteban Alvarez, R. M. (1984.): Estudio comparativo de la calidad nutritiva de variedades de almendra del S. E. y N. E. espanol (Doctoral dissertation, Universidad Autonoma de Madrid).
18. 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.

19. 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. DOI: 10.1093/jn/132.5.1062S
20. Florijn, P. J., & Van Beusichem, M. L. (1993.): Uptake and distribution of cadmium in maize inbred lines. *Plant and soil*, 150(1): 25-32.
21. Garcia-Miragaya, J., & Page, A. L. (1976.): Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 40(5): 658-663.
22. Grundy, M. M. L., Lapsley, K., & Ellis, P. R. (2016.): A review of the impact of processing on nutrient bioaccessibility and digestion of almonds. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(9): 1937-1946.
23. Hood E. (2006.): The apple bites back: claiming old orchards for residential development. *Environ Health Persp.* 114: A471–A476. [PMC free article] [PubMed] [Google Scholar]
24. Hu, F. B. (2003.): Plant-based foods and prevention of cardiovascular disease: an overview.), 544S-551S. DOI: 10.1093/ajcn/78.3.544S
25. Irgolic, K. J. (1994.): Determination of total arsenic and arsenic compounds in drinking water. *Arsenic Exposure and Health* (Chappell WR, Abernathy CO, Cothorn CR, eds). *Environmental Geochemistry and Health*, 16: 51-60.
26. Järup, L. (2003.): Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1): 167-182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
27. 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. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.056
28. Kornsteiner, M., Wagner, K. H., & Elmadfa, I. (2006.): Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. *Food chemistry*, 98(2): 381-387. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.07.033.
29. 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. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.09.049
30. 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>

31. 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. DOI: 10.1021/jf4001378
32. Lu, L. L., Tian, S. K., Yang, X. E., Wang, X. C., Brown, P., Li, T. Q., & He, Z. L. (2008.): Enhanced root-to-shoot translocation of cadmium in the hyperaccumulating ecotype of *Sedum alfredii*. *Journal of Experimental Botany*, 59(11): 3203-3213.
33. Ma, J. F., Ueno, D., Zhao, F. J., & McGrath, S. P. (2005.): Subcellular localisation of Cd and Zn in the leaves of a Cd-hyperaccumulating ecotype of *Thlaspi caerulescens*. *Planta*, 220(5): 731-736.
34. Mahmoud, K. M., & Yasin, R. T. (2016.): Quantitative Analysis of Some Metals in Almond Kernel in Erbil City. *Int. J. Pharma Sci. Res.*, 7: 32-37.
35. McBride, M. B., Shayler, H. A., Russell-Anelli, J. M., Spliethoff, H. M., & Marquez-Bravo, L. G. (2015.): Arsenic and lead uptake by vegetable crops grown on an old orchard site amended with compost. *Water, air, & soil pollution*, 226(8): 1-10.
36. Momchilova, S., Arpadjan, S., & 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: 50-54.
37. Moodley, R., Kindness, A., & Jonnalagadda, S. B. (2007.): Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (almond, Brazil, pecan, macadamia and walnut) consumed in Southern Africa. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42(5): 585-591.
38. 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.
39. 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. DOI:10.1051/e3sconf/201911203020
40. Özcan, M. M., Ünver, A., Erkan, E., & Arslan, D. (2011.): Characteristics of some almond kernel and oils. *Scientia Horticulturae*, 127(3): 330-333. doi:10.1016/j.scienta.2010.10.027.
41. 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. doi: 10.1021/jf204893x. Epub 2012 Jan 27.

42. Piscopo, A., Romeo, F. V., Petrovicova, B., & Poiana, M. J. S. H. (2010.): Effect of the harvest time on kernel quality of several almond varieties (*Prunus dulcis* (Mill.) DA Webb). *Scientia Horticulturae*, 125(1): 41-46.
43. 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. DOI: 10.1007/978-1-4419-9860-6_4
44. Prats Moya, S. (2000.): Caracterización quimiométrica de diez variedades de almendra cultivadas en diferentes localidades. Ph.D. Thesis, University of Alicante, Alicante, Spain.
45. Prats-Moya, S., Grané-Teruel, N., Berenguer-Navarro, V., & Martín-Carratalá, M. L. (1997): Inductively coupled plasma application for the classification of 19 almond cultivars using inorganic element composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(6): 2093-2097.
46. 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.
47. 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. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.05.038
48. Richardson, D.P., Astrup, A., Cocaul, A. & Ellis, R.P. (2009.): The nutritional and health benefits of almonds: a healthy food choice. *Food Science and Technology Bulletin: Functional Foods*, 6, 41–50.
49. Roba, C., Roșu, C., Piște, I., Ozunu, A. and Baci, 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. DOI: 10.1007/s11356-015-4799-6
50. Rodushkin, I., Engstrom, E., Sorlin, D. & Baxter, D. (2008.): Levels of inorganic constituents in raw nuts and seeds on the Swedish market. *Science of the Total Environment*, 392: 290–304.
51. Roncero, J. M., Álvarez-Ortí, M., Pardo-Giménez, A., Rabadán, A., & Pardo, J. E. (2020.): Review about non-lipid components and minor fat-soluble bioactive compounds of almond kernel. *Foods*, 9(11): 1646.
52. 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>

53. Sankaran, R. P., & Ebbs, S. D. (2008.): Transport of Cd and Zn to seeds of Indian mustard (*Brassica juncea*) during specific stages of plant growth and development. *Physiologia plantarum*, 132(1), 69-78.
54. 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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.116
55. 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. DOI: 10.1007/BF01091938
56. Saura, F.; Cañellas, J.; Soler, L. (1988): *La Almendra. Composición, Variedades, Desarrollo y Maduración*; Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA): Madrid, Spain.
57. Saura-Calixto, F., & Cañellas, J. (1982): Mineral composition of almond varieties (*Prunus amygdalus*). *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 174(2): 129-131.
58. Schirra, M.; Mulas, M.; Nieddu, G.; Viridis, F. (1994.): Mineral content in Texas almonds during fruit growth and ripening. *Acta Hort.* 373: 207-214, doi:10.17660/ActaHortic.1994.373.29.
59. Schooley, T., Weaver, M., Mullins, D., & Eick, M. (2009.): The history of lead arsenate use in apple production: comparison of its impact in Virginia with other states. *Journal of Pesticide Safety Education*, 10: 22-53
60. Smith, A. H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M. N., Goeden, H. M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H. M., & Smith, M. T. (1992.): Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental health perspectives*, 97: 259-267.
61. Stilwell DE, Musante CL, Sawhney BL. (2006.): Copper, chromium and arsenic in soil and plants near coated and uncoated CCA wood. *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*. 11(10):146-163.
62. Ueno, D., Zhao, F. J., Shen, R., & Ma, J. F. (2004.): Cadmium and zinc accumulation by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* from soils enriched with insoluble metal compounds. *Soil science and plant nutrition*, 50(4): 511-515.
63. Van Bruwaene, R., Kirchmann, R., & Impens, R. (1984.): Cadmium contamination in agriculture and zootechnology. *Experientia*, 40(1): 43-52.
64. 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>

65. 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.
66. Vrsaljko, A. (2023.): Dinamika nakupljanja olova u listu i dijelovima ploda bajama. *Poljoprivreda*, 29(1): 35-42.
67. 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): 318-324.
68. Yada, S.; Huang, G.; Lapsley, K. (2013.): Natural variability in the nutrient composition of California-grown almonds. *J. Food Compos. Anal.* 30: 80–85, doi: 10.1016/j.jfca.2013.01.008
69. 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>
70. 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. DOI: 10.1631/jzus.2007.B0001
71. Zeng, H., Uthus, E. O., & Combs Jr, G. F. (2005.): Mechanistic aspects of the interaction between selenium and arsenic. *Journal of inorganic biochemistry*, 99(6): 1269-1274.

Adresa autora - Author's address:

Doc. dr. sc. Anđelko Vrsaljko

e-mail: avrsalj@unizd.hr

Sveučilište u Zadru, Odjel za izobrazbu učitelja i odgajatelja,

Franje Tuđmana 24i, 23000 Zadar

Primljeno- Received:

31.03.2023.