

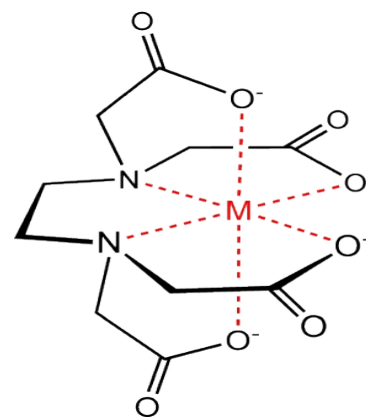
Teški metali u poljoprivrednim tlima i hrani

Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović

Uvod

Ubrzana industrijalizacija, urbanizacija i golem tehnološki napredak s promjenama poljoprivredne prakse imaju za posljedicu akumulaciju, osobito u poljoprivrednim tlima, mnogih štetnih tvari, odnosno *zagađivača* (*toksikanti*; *kontaminanti*; *onečišćivači*) koji ugrožavaju život ljudi, životinja i biljaka. *Zagađivači okoliša* su otrovne tvari koje dospijevaju u okoliš iz antropogenih i prirodnih izvora, a toksičnost im je zamjetna i mjerljiva kad njihova koncentracija u tlu, vodi i zraku prelazi maksimalnu dopuštenu granicu.

Teški metali i polumetali (*metaloidi* ili *semimetali*; npr. arsen, antimon, bor i dr.) su *bioakumulativni* pa kao biljna hrana, osobito onih sa dubokim i snažnim korijenom, ulaze u značajnim količinama u metabolizam životinja i ljudi. Važno je naglasiti kako teški metali nisu biorazgradivi, ali kako *koloidna (aktivna) organska frakcija tla* sadrži velik broj različitih funkcijskih grupa pogodnih za vezivanje metala (tzv. *Lewisove baze*: karboksilnu, fenolnu, aminsku, karbonilnu, tiolnu itd.) čvrsto ih veže, a nastali *organometalni kompleksni spojevi (kelati)* vrlo su pogodan oblik biljnih hraniva (Slika 1.). Tako vezani teški metali ne sudjeluju u drugim kemijskim reakcijama koje ih mogu prevesti u teže ili nepristupačne oblike, ne ispiru se iz rizosfere, a biljke ih lako usvajaju.



Slika 1. Struktura kelata (metal-EDTA)

Najčešće zagađivači tla ugljikovodici, teški metali (kadmij, olovo, živa i metaloid arsen, ali i više esencijalnih teških metala kao što su bakar, cink, mangan i nikal), herbicidi, pesticidi, ulja, katran, PCB, dioksin i mnogi drugi. Alarmantan rast koncentracije, kako anorganskih tako i organskih zagađivača u tlima, utječe negativno na rast biljaka, kao i sigurnost hrane ljudi i životinja i djeluje toksično na mikrofloru tla, odnosno njegovu *biogenost* izravno utječe na promjene biokemijskih, fizioloških i metaboličkih procesa biljaka koje rastu u područjima s visokim zagađenjem tla. Onečišćenje tla teškim metalima postalo je svjetsko pitanje okoliša koje je privuklo znatnu pozornost javnosti i istraživača, uglavnom zbog povećane zabrinutosti za sigurnost poljoprivrednih proizvoda, odnosno rizika od toksičnih posljedica i uzrokovanja više metaboličkih bolesti, uključujući i pojavu raka. Naziv teški metali često se koristi kao naziv skupine za metale i polumetale (metaloidne) koji su povezani s kontaminacijom i potencijalnom toksičnošću i ekotoksičnošću, a relevantni su za okoliš **Cr** (krom), **Ni** (nikal), **Cu** (bakar), **Zn** (cink), **Cd** (kadmij), **Pb** (olovo), **Hg** (živa) i **As** (arsen).

Teški metali sastavni su dio zemljine kore pa se trošenje stijena smatra glavnim izvorom teških metala u oraničnom sloju poljoprivrednih tala. Međutim, kako u posljednje vrijeme korištenje teških metala ekspozicijski raste pa se antropogena djelovanja danas smatraju najčešćim izvorom zagađenja. Rudarstvo i metalna industrija mogu emitirati velike količine toksičnih elemenata, npr. korištenje žive u rudnicima zlata, zagađenje arsenom, kadmijem i željezom u blizini rudnika uglja, zatim rafiniranje metala, prerada plastike, papira tekstila, izrada elektroničkih komponenti, spalionice i odlagališta otpada i mnogi drugi industrijski postupci mogu proizvesti veliku količinu zagađivača tla i voda.

Fiziološki aspekti toksičnosti teških metala

Premda su željezo (Fe), bakar (Cu), mangan (Mn), kobalt (Co), cink (Zn) i nikal (Ni) *esencijalni elementi* i neophodni su biljkama i životinjama u malim količinama, u većim koncentracijama, koje nadmašuju dopuštenu granicu, postaju toksični i opasni za žive organizme. Npr., ako je koncentracija bakra u tlu 50 mg kg⁻¹ utjecat će na rast mnogih biljaka, a kad premaši 200 mg kg⁻¹ neće se niti pšenica moći uzgajati. Osim esencijalnih elemenata tlo može sadržavati više drugih teških metala (kovine čija je gustoća veća od 5 kg dm⁻³) kao što su **Cd**, **Hg**, **Cr**, **V**, **Pb**, **Ti**, **U** i dr.), a svi su, bez obzira jesu li neophodni ili nisu, toksični za ljude, životi-

nje i biljke iznad određene koncentracije. Akutna ili kronična trovanja ljudi i životinja mogu se pojaviti nakon konzumacije hrane, ali i boravka u zagađenoj atmosferi ili korištenju zagađene vode. Naime, bioakumulacija teških metala uzrokuje različite toksične učinke, od smetnji u rastu stanica, njihovoj proliferaciji (umnožavanje) i diferencijaciji u specifična tkiva, mogućnosti popravke oštećenja stanica pa sve do apoptoze (programirane smrti stanica). Važno je naglasiti da se u teške metale, obzirom na toksične učinke, često ubrajaju i neki metali gustoće ispod 5 kg dm^{-3} , npr. aluminij i dva metaloida (arsen i selen).

Neke ne esencijalne teške metale moderna ishrana bilja, premda nemaju fiziološku ulogu, smatra korisnim odnosno benefičijalnim elementima jer mogu povoljno utjecati na rast biljaka zamjenjujući esencijalne u nekim njihovim funkcijama (npr. Co, Na, Si, Al, Se, V, Ti, La i Ce), osobito kad su nepovoljni uvjeti rasta. Pozna- to je da teški metali utječu na stanične organele i komponente stanice i enzime jer metalni ioni se lako vežu s DNK i proteinima jedra uzrokujući oštećenje DNA što dovodi do promjena, apoptoze (programirane smrti živih stanica) ili karcinogeneze.

Olovo (Pb) je čest i vrlo koristan metal i može se utvrditi u svim okruženjima i biološkim ekosustavima te se njegova koncentracija zbog antropogene aktivnosti povećala više od 1000 puta tijekom posljednja tri stolje- ća. Cink (Zn) se zbog obilja u prirodi, otpornosti na koroziju, niske točke tališta te proizvodnje mnogih legu- ra, vrlo često koristi i on je četvrti najkorišteniji metal nakon željeza, aluminijska i bakra. U živim organiz- mima cink je sastavni dio tristotinjak enzima i smatra se elementom niskog rizika, ali u suvišku, osobito u prisustvu arsena, olova, kadmija i antimona veoma je toksičan. Bakar (Cu) je prvi poznati i jedan od najčeš- će korištenih metala od prapovijesti pa sve do danas i premda je neophodan za više fizioloških funkcija, u su- višku je opasan, osobito u kiselim tlima s malo organske tvari. Arsen (As) je čest zagađivač u anorganskom i organskom (kancerogenom) obliku, a korišten je i u proizvodnji hrane kao pesticid. Krom (Cr) se vrlo često koristi, uglavnom u legurama, kao vrlo tvrd metal otporan na koroziju i premda se nije koristio u proizvodnji hrane, danas se smatra jednim od najštetnijih teških metala te se ograničava njegova koncentracija u pitkoj vodi na svega $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ vode. Kadmij (Cd) je opasan zagađivač hrane i vode i koristi se u proizvodnji ba- terija, kao katalizator, izradi keramike, proizvodnji PVC-a, motornim uljima i drugdje.

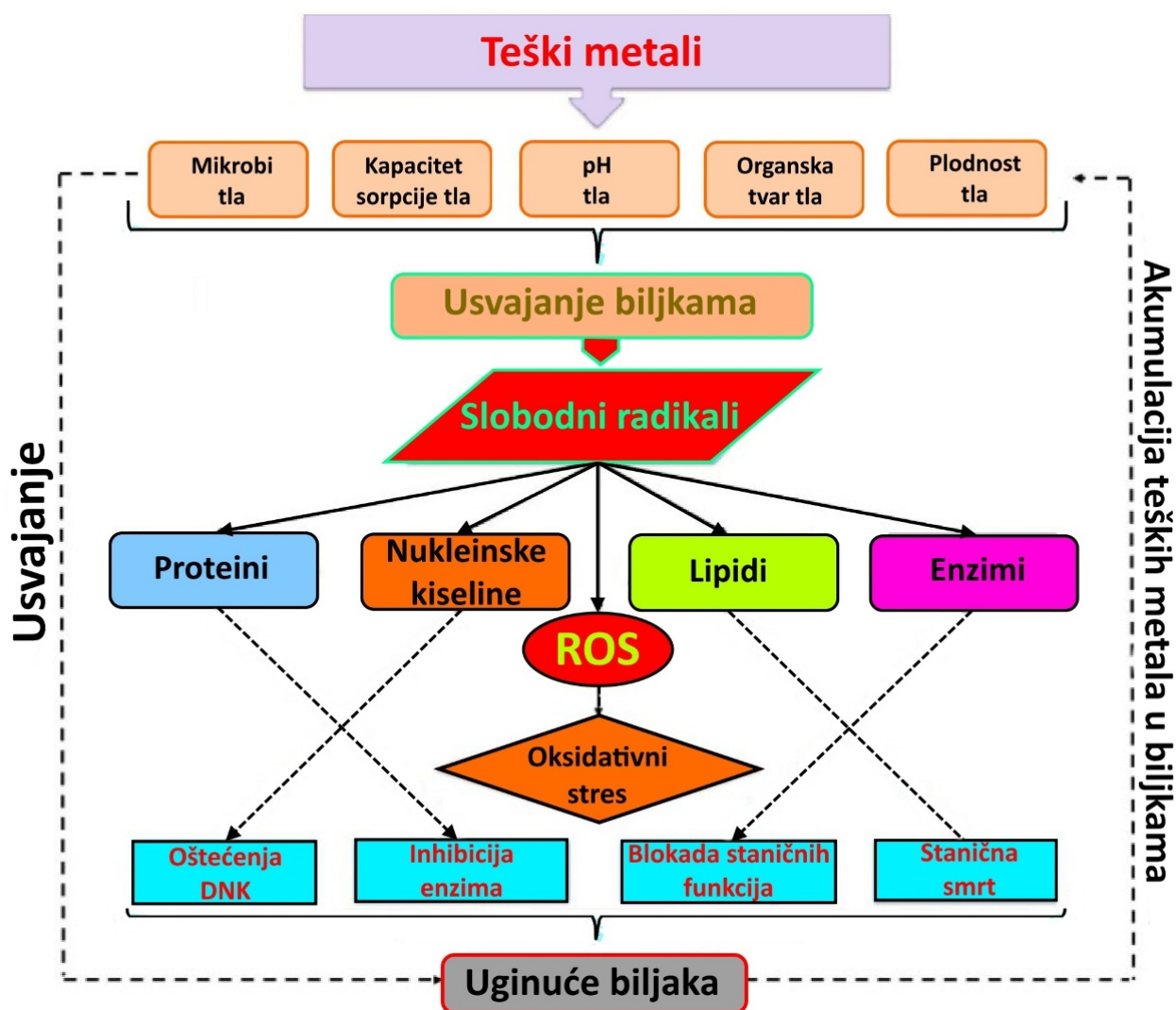
Toksičnost teških metala uzrokuje u metabolizmu, kako biljaka, tako i životinja, nastanak slobodnih radikala i tvorbu reaktivnih vrsta kisika (ROS, Reactive Oxygen Species) koji štetno utječu na fiziološke i biokemijske mehanizme staničnog metabolizma te uzrokuju oksidativni stres što rezultira oštećenjem lipida, nukleinskih kiselina, proteina i drugih metabolita, odnosno djeluju mutageno što konačno dovodi do smrti stanica u bilj- kama. Također su primijećene promjene u homeostazi kalcija zbog oštećenja membrana što uzrokuje akti- vaciju raznih sustava ovisnih o kalciju, uključujući endonukleaze (enzimi koji kataliziraju hidrolizu fosfodies- terskih veza u nukleinskim kiselinama). Stvaranje slobodnih radikala uglavnom je istraživano za željezo, ba- kar, nikel, krom i kadmij, a Ni, Cr i Cd djeluju i kancerogeno.

Biljke usvajaju teške metale iz otopine tla i kao ione transportiraju ih iz korijena u druge organe te izložene štetnim koncentracijama teških metala u tlu reagiraju prekomjernom proizvodnjom reaktivnih vrsta kisika (ROS) kao što je superoksidni radikal (O_2^-), vodikov peroksid (H_2O_2), hidroksilni radikal (OH^-) te nascentnog, visoko reaktivnog kisika ($^1\text{O}_2$) na nekoliko mjesta, uključujući mitohondrije, kloroplaste i peroksisome, te na izvan staničnoj strani plazma membrane što, pored apsorpcije viška svjetlosti, također dovodi do tzv. oksida- cijskog stresa bilja. Naime, poremećena stanična ionska homeostaza preko membrana, drugih struktura sta- ničnih organela (kloroplasta, mitohondrija, jezgre i vakuola) i makromolekula (ugljikohidrata, lipida, prote- ina i nukleinske kiselina) mijenjaju intenzitet i smjer fizioloških i molekularnih procesa u biljaka. Premda re- doks aktivni (Cr, Cu, Mn, Fe) i ne-redoks aktivni (Cd, Ni, Hg, Zn, Al) elementi stvaraju ROS različitim mehaniz- mima, generirani ROS izaziva oksidativni stres u biljkama, što utječe na oštećenja staničnih makromolekula, uključujući lipide, proteine i nukleinske kiseline (Slika 2.).

Dakle, ključni mehanizam inhibicije rasta bilja zbog stresa izazvanog teškim metalima je pojava oksidacij- skog stresa kojeg karakterizira tvorba aktivnog kisika na što biljke imaju, ali tek u određenoj mjeri, spreman odgovor. Fotosintetski aparat s regulatornim svojstvima i sposobnosti brze regeneracije oštećenja može obavljati fotosintezu u različitim uvjetima oksidacijskog stresa te uz pomoć hormona (kao što su fitosteroli koji imaju ulogu u više različitih stresova) može umanjiti toksično djelovanje teških metala. Ipak, teški metali

u toksičnoj koncentraciji mogu ometati ili čak inhibirati fotosintetski transport elektrona i fotofosforilaciju, odnosno sintezu ATP-a, a mogu inaktivirati brojne enzime u tlu koji potječu od mikroorganizama ili ih izlučuju biljke korijenom.

Teški metali dokazano su **genotoksični** (oštećuju genetičke informacije), ali do sada nije bilo izvješća da su **mutageni**, odnosno da dovode do mutacija (trajne genetske promjene), premda se vjeruje da šesterovalentni krom Cr(VI), odnosno Cr⁶⁺ ima kancerogene, teratogene (izaziva malformacije u fetalnom periodu) i mutagene učinke. Budući da teški metali mogu oštetiti DNK, kadmij, živa, olovo i arsen mogu poremetiti njenu replikaciju i popravak inaktiviranjem enzima uključenih u te procese, a mogu i blokirati *ekspresiju gena*, odnosno *transkripciju gena* i sintezu funkcionalnog genskog produkta, obično proteina.



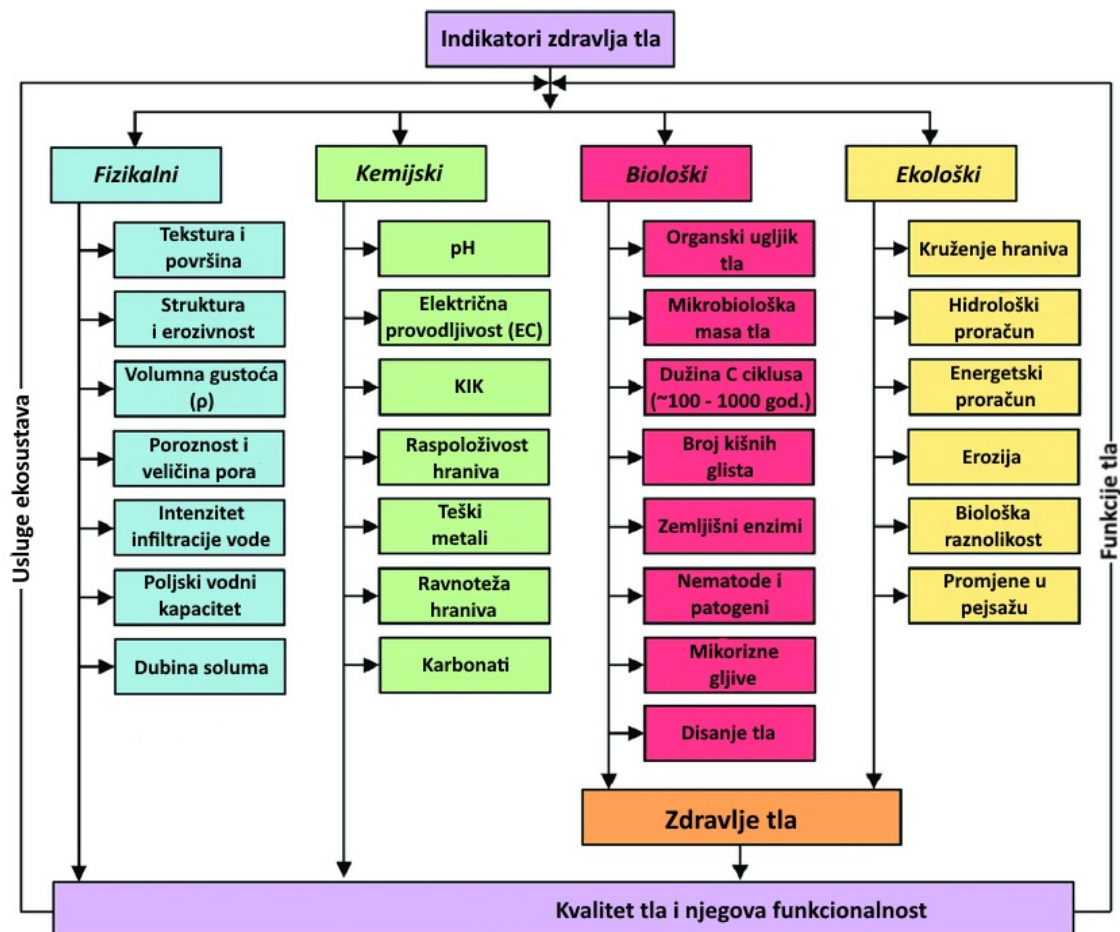
Slika 2. Mehanizam djelovanja i put toksičnosti teških metala u tlu i biljkama

Plodnost tla

Plodnost tla ključni je faktor visokih prinosa i njegove dobre kvalitete pri čemu njegova mikrobiološka aktivnost ima važnu ulogu. Sposobnost tla da biljkama osigura hraniva i vodu određena je njegovim brojnim fizikalnim, kemijskim, biološkim i ekološkim indikatorima (Slika 3.). Ukratko, plodna tla su neutralne (ili blizu neutralne) reakcije, bogata hranivima koje biljke mogu usvojiti, dobrih su fizikalno-kemijskih svojstava, visoke biogenosti i ne sadrže štetne tvari. Stoga je zdravlje tla vrlo kompleksno i ujedno njegovo najvažnije svojstvo koje nije moguće apsolutno odrediti (kvantificirati), jednako kao niti ljudsko zdravlje.

Mikroorganizmi igraju važnu ulogu u održavanju plodnosti tla budući da razgrađuju organsku tvar i obavljaju humifikaciju (sintezu humusa), ali mnogi mogu razgrađivati i anorganske (mineralne) tvari i tako održavati kruženje hranjivih i korisnih elemenata biljne ishrane. Zastupljenost, brojnost aktivnost mikroorganizama,

bakterija i gljivica, limitirana je brojnim faktorima kao što su suša ili suvišak vode u tlu, niske ili visoke temperature, nepovoljan pH, loša struktura, osobito dreniranost i aeracija tla, visok salinitet itd., kao i onečišćenje tla. Budući da teški metali reduciraju *biotu* (živi organizmi u tlu) te usporavaju i/ili blokiraju mineralizaciju organske tvari, naročito N-mineralizaciju i snabdijevanje bilja dušikom iz svježe, lako razgradive organske tvari, ali i aktivne frakcije humusa, zagađena tla često su neproduktivna za proizvodnju stočne i ljudske hrane.



Slika 3. Indikatori (pokazatelji) zdravlja tla

Premda teški metali u tlu mogu potjecati iz prirodnih procesa (*geogeno* ili *litogeno porijeklo*) kao posljedica trošenja/raspadanja matičnih stijena i vulkanskih erupcija, ali unazad 200-tinjak godina od početka industrijske revolucije jača *antropogeno zagađenje* što uključuje rudarske, industrijske, transportne i poljoprivredne aktivnosti. Naime, porast koncentracije teških metala u tlima često je posljedica nekontrolirane primjene pesticida, fosfatnih i drugih anorganskih, kao i organskih gnojiva, osobito kanalizacijskoj mulja i navodnjavanja zagađenom vodom i sl., ali na porast njihovog sadržaja u biljkama utječe i vrsta, sorta i genotip usjeva, intenzitet metabolizma, fenofaza i uzrast, odnosno mogućnost usvajanja, translokacije i kapacitet bioakumulacije nadzemnog dijela. Osim toga, na mogućnost i intenzitet usvajanja teških metala snažno utječe pH tla, sadržaj humusa i gline u tlu, odnosno KIK (kationski izmjenjivački kapacitet tla), odnosno *koloidna, negativno nabijena frakcija tla* te *aktivnost mikroorganizama*, a znatno slabije *tekstura, aeracija* (prozračnost i dreniranost), *vlažnost i temperatura tla*. Premda navedena svojstva tla, osobito pH, određuju oksidacijsko stanje, topljivost i pokretljivost teških metala, biljke su tijekom evolucije razvile više mehanizama za sprječavanje štetnog utjecaja teških metala, npr. fitostabilizaciju (imobilizaciju ili smanjenu pokretljivost u tlu), rizofiltraciju (oblik fitoremedijacije kad se korijen biljke koristi za usvajanje kontaminanata), njihovo čvrsto vezivanje za stanične stijenke, premještanje u vakuole, vezivanje na specijalizirane proteine za njihovo vezivanje (sekvestracija i kelatiranje) kao što su *metalotionein* i *fitokelatini*.

Metali s visokim dopuštenim granicama smatraju se sigurnima, npr. prema WHO (Svjetska zdravstvena organizacija; World Health Organization) za olovo (Pb) dopušta maksimalnu koncentraciju u tlu 85, a u biljkama 2, za cink (Zn) 50 u tlu i 0,6 u biljkama, bakar (Cu) 36 u tlu i 10 u biljkama, a najniža je za kadmij (Cd) 0,8 u tlu i 0,02 u biljkama (sve izraženo u mg kg⁻¹). Budući da koncentracija teških metala u većini tala premašuje njihovu geokemijsku pozadinu, akumulacija u poljoprivrednim tlima posljedica je sve veće primjene gnojiva i pesticida. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja u RH poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg kg⁻¹ zrakosuhog tla (Tablica 1).

Tablica 1. Dopuštena koncentracija teških metala u poljoprivrednim tlima u RH

Element	pH tla u 1 M otopini KCl		
	< 5	5 – 6	> 6
Cd	1	1,5	2
Cr	40	80	120
Cu	60	90	120
Hg	0,5	1	1,5
Ni	30	50	75
Pb	50	100	150
Zn	60	150	200
Mo	15	15	15
As	15	25	30
Co	30	50	60

va i pesticida. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja u RH poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg kg⁻¹ zrakosuhog tla (Tablica 1).

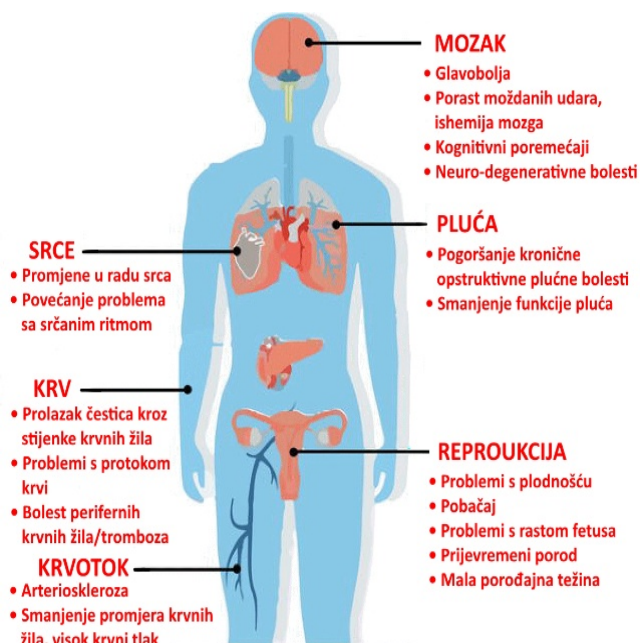
Biljke izložene nedostatku ili suvišku svih elemenata ishrane reagiraju različitim promjenama u metabolizmu ili se pokušavaju aklimatizirati (individualno jačanje otpornosti) i/ili adaptirati (dugo vremenski genetski odgovor) na takve uvjete te je nutritivni stres vrlo složen fenomen povezan s agronomskim, ekološkim, fiziološkim, biokemijskim i molekularnim aspektom ishrane bilja. Također, neke biljke, tzv. hiperakumulatori, mogu selektivno usvajati i akumulirati štetne tvari, najčešće teške metale iz tla i koriste se sve češće za detoksikaciju zagađenih tala ili fitoremedijaciju.

Teški metali i sigurnost hrane

Sigurnost hrane je znanstvena disciplina koja se bavi rukovanjem, pripremom i pohranom hrane radi prevencije trovanja hranom. Koncentracija teških metala u hrani može biti jedan od čimbenika koji utječu na sigurnost hrane. Teški metali su kemijski elementi koji nemaju nutritivnu vrijednost i izrazito su otrovni. Onečišćenje teškim metalima ozbiljno utječe na okoliš, sigurnost hrane i zdravlje ljudi i životinja zbog svoje toksičnosti i akumulacije u biljkama, odnosno hrani. Smatra se kako se 90 % teških metala unese u tijelo hranom biljnog porijekla, a ostalo čovjek unese udisanjem zagađenog zraka i kontaminacijom preko kože. Nakon što se teški metali akumuliraju u toksičnoj koncentraciji, izravno će štetiti rastu i razvoju, fiziološkoj i biokemijskoj funkciji ili čak rezultirati smrću životinja i ljudi (Slika 4.).

Teški metali su opasni zagađivači okoliša zbog svoje toksičnosti, postojanosti u okolišu i bioakumulativne prirode. Trofički prijenos (hranidbeni lanac) teških metala u vodenim i kopnenim prehranbenim lancima/mrežama ima važne posljedice za divlje životinje i ljudsko zdravlje.

Kemijski, metali se definiraju kao elementi koji provode električnu energiju, imaju metalni sjaj, mogu se kovati, elastični su i prije loma pretrpe plastične deformacije (duktivnost), tvore katione i grade okside. Imaju vrlo raznoliku primjenu i igraju važnu ulogu u ljudskom društvu u kojem dominira industrija. Neki metali imaju kritično važne fiziološke i biokemijske funkcije u biološkim sustavima, a njihov nedostatak ili višak mogu dovesti do poremećaja metabolizma, a time i



Slika 4. Učinak teških metala na ljude

Imaju vrlo raznoliku primjenu i igraju važnu ulogu u ljudskom društvu u kojem dominira industrija. Neki metali imaju kritično važne fiziološke i biokemijske funkcije u biološkim sustavima, a njihov nedostatak ili višak mogu dovesti do poremećaja metabolizma, a time i

do raznih bolesti. Neki metali i metaloidi neophodni su za (biološki) život. Oni igraju važne fiziološke i biokemijske uloge u tijelu jer mogu biti dio biomolekula kao što su enzimi, koji kataliziraju biokemijske reakcije u tijelu.

U skladu s Republikom Hrvatske u Europu uniju [uredbe EU u području sigurnosti hrane su postale izravno primjenjive te je i RH izradila opći zakonodavni okvir u području sigurnosti hrane](#) u svrhu njihove provedbe. Uvođenja pristupa *od polja do stola* EU želi osigurati visoku razinu sigurnosti svih prehrambenih proizvoda na tržištu EU-a u svim fazama proizvodnje i distribucije, bilo da su proizvedeni u EU-u bilo da su uvezeni iz trećih zemalja. [Taj paket zakona čini složen i integriran sustav pravila kojima je obuhvaćen čitav prehrambeni lanac, od hrane za životinje i zdravlja životinja preko zaštite biljaka i proizvodnje hrane do prerade, skladištenja, prijevoza, uvoza i izvoza te maloprodaje.](#)

Zaključak

Onečišćenje teškim metalima predstavlja ozbiljnu prijetnju okolišu (tlu, vodama, biljkama, životinjama i ljudima) na globalnoj razini zbog njihove toksičnosti, postojanosti i bioakumulacije u živim organizmima. Sanacija tla je moguća, međutim neisplativa zbog visoke cijene i to uglavnom *fitoremedijacijom*, ali samo na malom području. Biljke izložene toksičnoj razini mobilnih teških metala i metaloida, osobito u tlu, imaju značajno smanjeni rast, malu produktivnost zbog niskog prinosa/hrane koja je rizična za zdravlje, podjednako stoke i ljudi.

Tla zagađena teškim metalima narušavaju i/ili inhibiraju metabolizam i fiziološke funkcije svih živih bića, uključujući i mikroorganizme tla, ali su neke biljne vrste tijekom evolucije razvile mehanizme i više različitih strategija obrane, od ograničavanja unosa iona teških metala, njihovog kompleksiranja i kelatiranja u izvanselularnom prostoru ili u citoplazmi, aktivacijom i ekspresijom antioksidativnih enzima te sekvencijom i deponiranjem u vakuolama. Također, neke biljke mogu regulirati mehanizme sprječavanja štete nastale djelovanjem toksičnih količina teških metala, pa i popraviti oštećenja nastala zbog oksidativnog i/ili nutritivnog stresa.

Stoga se zemljišni resursi tla moraju sačuvati od sporog i podzemnog trovanja teškim metalima. S tim izazovom čovječanstvo se teško bori, osobito u sistematskoj i obaveznoj kontroli teških metala u hrani, premda ima i određenih uspjeha postignutih smanjivanjem ispušnih plinova i industrijskog onečišćenja. Fitoremedijacijom i sjetvom biljaka hiperakumulatora kao predusjeva ili međusjeva, može se znatno smanjiti usvajanje teških metala iz tla, premda ostaje problem što učiniti s biljkama, ili njihovim pepelom, kad sadrže visoke koncentracije teških metala.

Osijek, 4. listopada 2013. god.