

**MIKROELEMENTI I TEŠKI METALI U MLEKU KRAVA
SA RAZLIČITIH LOKALITETA SRBIJE***
TRACE ELEMENTS LEVELS IN RAW MILK IN SERBIA

Živkov-Baloš Milica, Jakšić Sandra, Mihaljev M., Čupić Ž., Stojanov I.,
Apić Jelena, Jovičin M.**

U radu su dati rezultati ispitivanja sirovog mleka i hrane za životinje poreklom sa farmi koje su locirane u blizini većih naseljenih mesta (industrijska oblast) i sa farmi iz ruralnog dela Srbije. Različiti mikroelementi i teški metali (Zn, Cu, Fe, Pb i Cd) određeni su metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS). Srednje vrednosti sadržaja za Zn, Cu, Fe i Cd u mleku bile su 5,94, 0,239, 2,034 i manje od 0,005 mg/kg. Srednja vrednost za sadržaj Pb u mleku krava sa jedne farme locirane u blizini velikog naseljenog mesta bila je $0,242 \pm 0,166$ mg/kg (srednje vrednosti za sadržaj Pb u mleku sa svih ostalih posmatranih farmi, bila su ispod 0,05 mg/kg). Dobijeni rezultati ukazuju na to da je potrebno posebnu pažnju posvetiti kontroli prisustva rezidua Pb u hrani, vodi i životnoj sredini.

Ključne reči: mleko, hrana za životinje, mikroelementi, teški metali

Uvod / Introduction

Olovo (Pb) i kadmijum (Cd) su elementi koji se u životnoj sredini mogu naći u najvećim koncentracijama u odnosu na ostale toksične elemente, a često se nalaze zajedno u zagađenoj životnoj sredini (Patra i sar., 2008). Kadmijum se smatra jednom od najtoksičnijih supstanci iz životne sredine i spada u prvu grupu karcinogena. Osnova toksičnosti ovog metala je dejstvo na enzimski sistem u ćeliji, na metaloenzime iz kojih istiskuje važne biometalne jone (Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ca^{2+}), a pored toga ima visok afinitet prema slobodnim –SH grupama u biomolekulima. Nakon apsorpcije Cd se albuminom transportuje do svih organa i

* Rad primljen za štampu 08. 11. 2012. godine

** Dr sci. Milica Živkov-Baloš, viši naučni saradnik, mr sci. Sandra Jakšić, istraživač saradnik, mr sci. Željko Mihaljev, stručni savetnik, Naučni Institut za veterinarstvo „Novi Sad“, Novi Sad; dr sci. Željko Čupić, naučni saradnik, Naučni Institut za reprodukciju i veštačko osemenjavanje domaćih životinja "Temerin", Temerin; dr sci. Igor Stojanov, viši naučni saradnik, Jelena Apić, istraživač saradnik, dr Milovan Jovičin, Naučni Institut za veterinarstvo „Novi Sad“, Novi Sad

ekskretuje urinom preko bubrega ispoljavajući svoje nefrotoksično dejstvo (Borozan i sar., 2004). Bubrezi su ciljni organ akutne i hronične izloženosti dejstvu Pb i Cd. Trovanje olovom je najčešći uzrok trovanja farmskih životinja, a najčešće goveda. Neorgansko olovo se relativno slabo (oko 10%) apsorbuje preko gastrointestinalnog trakta, a apsorpcija zavisi od prisustva drugih metala, naročito kalcijuma i gvožđa. Glavno mesto deponovanja olova je skelet, tako da kosti sadrže 90-95% ukupno apsorbovanog Pb. Promene u količini deponovanog Pb u kostima su u ravnoteži sa intenzitetom mineralizacije, tako da dekalifikacija kostiju uzrokuje mobilizaciju Pb, povećavajući njegovu koncentraciju u krvi i tkivima. Ekskrecija olova se odvija preko bubrega, ali male količine se izlučuju preko žuči i mleka (Borozan i sar., 2005).

Kontaminacija životne sredine ovim toksičnim metalima i njihova „podmukla“ priroda, odnosno dejstvo rastućih koncentracija, bez naznaka, a sa izazivanjem oštećenja ćelije, izazivaju sve veću brigu istraživača koji se bave bezbednošću hrane. Pb i Cd se akumuliraju u organima, a kao što je slučaj i sa drugim toksičnim metalima, životinje i ljudi teško ih eliminišu iz organizma. Retka su trovanja ovim elementima kao posledica jednokratnog unosa visoke doze. Teški metali se smatraju kumulativnim otrovima, tako da su trovanja njima posledica hronične izloženosti, tokom dužeg perioda i ponovljenog unošenja manjih doza, što vodi ka bioakumulaciji sve do toksičnog nivoa (Pagán-Rodriguez i sar., 2007). Sa druge strane, toksičnost teških metala nije samo posledica njihovog prisustva, već potiče i od interakcije sa drugim elementima i biomakromolekulima (Borozan i sar., 2005). Mikroelementi kao što su bakar, kobalt, cink i gvožđe su esencijalni za normalan rast, otpornost prema bolestima, dobru proizvodnju i reprodukciju životinja. Međutim, svaki mikroelement može biti toksičan u organizmu, ako ga životinja konzumira u velikim količinama i u dovoljno dugom periodu. Mnogi od mikroelemenata učestvuju u međusobnim interakcijama, interakcijama sa toksičnim elementima, utičući na metabolizam mikroelemenata i njihovu ekskreciju iz organizma.

Unos olova i kadmijuma u organizam životinja, odnosno u lanac ishrane moguć je preko vode i hrane. Kontaminacija je moguća i iz sledećih izvora: olovnih boja, olovnih baterija, olovne municije, emisije gasova iz automobila, aluminijumskih boja, tekstila, metalurgije i petrohemijske industrije, sagorevanja uglja i mineralnih ulja, topljenja ruda, miniranja, proizvodnje legura, industrije boja, industrijske obrade aluminijuma, đubrenja fosfatnim đubrivima, topionica ruda na bazi olovo-cink, ugljenih kopova i rudnika (Patra i sar., 2008).

Nivo toksičnih elemenata u mleku krava, izloženih zagađenju iz okoline je važno pitanje vezano za zdravlje stanovništva. Hronična izloženost farmskih životinja dejstvu olova i kadmijuma, kao i njihova koncentracija u tkivima, postaju predmet intenzivnije kontrole, posle nalaza supkliničkih efekata povećanog nivoa olova u krvi mlađe dece (Underwood i Suttle, 1999). Mleko i proizvodi od mleka su važna komponenta ishrane ljudi, posebno dece u porastu. Iz tog razloga kontami-

nacija mleka toksičnim elementima predstavlja potencijalni rizik za ljudsku populaciju.

S obzirom na aktuelnost i značaj ove problematike, naučno opravdano je da se ispita bezbednost sirovog mleka sa aspekta sadržaja toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata i utvrdi eventualan uticaj hrane za životinje na kontaminaciju mleka. Zadatak je postavljen tako da se ispita sadržaj toksičnih i elemenata u tragovima u hrani za krave muzare i sirovom mleku krava sa farmi iz okoline većih naseljenih mesta u Vojvodini i sa malih gazdinstava ruralnog dela Srbije, te da se ove vrednosti uporede sa podacima iz literature, i da se na osnovu toga donesu zaključci o bezbednosti mleka kao hrane za ljude.

Materijal i metode / *Material and methods*

Uzorkovanje / Uzorkovanje

Uzorci hrane za životinje i sirovog mleka uzeti su sa tri farme muznih krava koje se nalaze blizu većih naseljenih mesta i većih saobraćajnica i sa dve farme smeštene u ruralnom području Srbije. Koncept ishrane krava muzara na svim farmama je bio sličan, pa su u svrhu ispitivanja uzorkovana sva hraniva koja su činila obrok krava na pojedinim farmama. U svrhu ispitivanja uzeti su uzorci potpunih smeša za krave muzare, kukurzna silaža i seno lucerke (3 farme), odnosno livadsko seno (2 farme).

Uzorkovanje hrane za životinje izvršeno je odgovarajućim sondama u plastične vrećice. Uzorci mleka, od 6 krava izabranih metodom slučajnog izbora, sa svake farme, uzimani su pri jutarnjoj muži u plastične epruvete, zamrzavani do početka ispitivanja.

Hemijske analize / Hemijske analize

Određivanje mikroelemenata (Fe, Zn, Cu) / Određivanje mikroelemenata (Fe, Zn, Cu): Uzorci hrane za životinje su mleveni i homogenizovani, a zatim mineralizovani metodom suvog spaljivanja na temperaturi od $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Uzorci sirovog mleka su upareni, a zatim je suvi ostatak pripreman metodom "suvog spaljivanja" žarenjem na $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Sadržaj gvožđa, bakra i cinka određivan je atomskom apsorpcionom spektrometrijom.

Određivanje toksičnih elemenata (Pb, Cd) / Određivanje toksičnih elemenata (Pb, Cd): Uzorci hrane za životinje su mleveni i homogenizovani, a zatim mineralizovani metodom suvog spaljivanja na temperaturi $450 \pm 10^\circ\text{C}$. Uzorci sirovog mleka su uparavani i pripremani metodom "suvog spaljivanja" žarenjem na $450 \pm 10^\circ\text{C}$. Sadržaj Pb i Cd određen je atomskom apsorpcionom spektrometrijom sa "background" korekcijom (D_2 lampa).

Statistička analiza / Statistička analiza

Statistička analiza podataka (srednja vrednost, standardna devijacija, interval varijacije) izvršena je softverskim paketom "Statistica 7.0".

Rezultati i diskusija / Results and Discussion

Rezultati ispitivanja komponenti obroka za krave muzare, prikazani su u Tabeli 1. Na osnovu rezultata ispitivanja komponenti obroka za krave muzare može se zaključiti da su koncentracije svih ispitivanih elemenata, u svim ispitanim uzorcima bile značajno niže u odnosu na maksimalno dozvoljene vrednosti (MDK) (Pravilnik, 2010).

Tabela 1. Sadržaj Zn, Cu, Fe, Pb i Cd u hrani za muzne krave [mg/kg] /
Table 1. Content of Zn, Cu, Fe, Pb i Cd in feeds for dairy cows [mg/kg]

Hrana za muzne krave/ Feed for dairy cows	Farma / Farm	Sadržaj elemenata / Content elements [mg/kg]				
		Zn	Cu	Fe	Pb	Cd
Kukuruzna silaža / Maize silage	1	19,40±1,72	2,36±0,23	20,40±3,91	0,50±0,02	<0,02
	2	8,15±0,72	1,96±0,19	88,00±16,85	0,41±0,02	0,03±0,004
	3	6,25±0,55	1,58±0,16	38,90±7,45	0,30±0,01	0,02±0,003
	4	8,98±0,80	1,70±0,17	41,84±8,00	1,02±0,05	0,03±0,004
	5	6,07±0,54	2,96±0,30	79,23±15,17	3,69±0,01	<0,02
	1	16,10±1,43	7,34±0,73	560,00±107,2	0,36±0,01	0,14±0,02
	2	16,41±1,45	5,93±0,60	1068,50±204,6	0,72±0,03	0,07±0,01
	3	22,62±2,00	7,63±0,76	641,60±122,8	0,80±0,03	0,05±0,007
	Seno livadskih trava / Hay grass	4	13,08±2,00	5,39±0,54	63,72±12,20	2,16±0,11
5		4,29±0,38	7,37±0,52	113,51±21,73	0,42±0,02	<0,02
Potpuna smeša / Complete feed mixture	1	70,60±6,25	11,32±1,12	219,30±42,00	0,72±0,05	0,08±0,007
	2	91,05±8,07	28,10±2,81	159,20±30,49	0,44±0,02	0,09±0,009
	3	38,73±3,43	14,24±1,42	116,30±21,76	0,38±0,03	0,16±0,02
	4	44,16±3,91	12,30±1,23	282,80±45,73	2,44±0,13	<0,02
	5	66,07±5,85	14,89±1,49	154,35±21,73	1,21±0,03	0,04±0,003

U silaži kukuruza, sa sve tri farme, izmerena količina Zn i Fe je bila veća od vrednosti navedenih u literaturnim podacima, što je u saglasnosti sa nekim ranijim istraživanjima koje smo sproveli na sličnom tipu uzoraka (Živkov-Baloš i sar., 1999; Čuvarđić i sar., 2006). Tako Čuvarđić i sar. (2006) navode da je ukupni sadržaj Fe u zemljištu veoma visok, jer je Fe sastavni deo sekundarnih minerala gline. Sadržaj pristupačnog Fe veoma varira, od 5,04 mg kg⁻¹ na zemljištu tipa černoze na Deliblatskoj lesnoj zaravni, do vrlo visokog sadržaja od 514,6 mg kg⁻¹ na zemljištu tipa solonjec na Banatskoj lesnoj terasi na lokalitetu Boka. Velika varijabilnost u plodnosti zemljišta na pojedinim lokalitetima, odrazila se i na sadržaj mineralnih materija u uzorcima biljnih hraniva. Utvrđene su značajne razlike u sadržaju makro i mikroelementa, i to ne samo između različitih hraniva,

već i između istih biljnih vrsta sa različitih lokaliteta. U biljci kukuruza izmerena količina Fe je, takođe znatno veća od literaturnih vrednosti.

Dobijeni rezultati merenja mikroelemenata (Tabela 1) ukazuju na varijabilnost sadržaja mineralnih materija u uzorcima sena lucerke i livadskih trava sa različitih lokaliteta, što se može protumačiti kao posledica pedoloških karakteristika zemljišta i primene agrotehničkih mera. Primetno je da mikroelementi pokazuju veću varijabilnost, pri čemu posebno treba istaći gvožđe. Rezultati našeg ispitivanja su u saglasnosti sa našim ranijim ispitivanjima sena lucerke (Vukašinović i sar., 2001, 2003; Čupić i sar., 2006; Živkov-Baloš i sar., 2011).

Rezultati ispitivanja toksičnih elemenata u hrani za krave muzare ukazuju na to da je sadržaj Pb i Cd u uzorcima kukuruzne silaže i sena ispod MDK (za Pb max 40 mg/kg, za Cd max 1 mg/kg). Sadržaj ispitivanih toksičnih elemenata u potpunim smešama takođe je ispod MDK (za Pb max 30 mg/kg, za Cd max 0,50 mg/kg). Može se zaključiti da je evidentno prisustvo toksičnih elemenata u merljivim količinama, kako u hranivima, tako i u smešama za ishranu krava muzara. U odnosu na neka ranija ispitivanja hrane za životinje, zaključujemo da je došlo do porasta prosečnog sadržaja ispitivanih elemenata u svim vrstama biljnih i hraniva animalnog porekla, a posledično i u smešama. Razlozi su verovatno u porastu opšteg zagađenja životne sredine kao posledice tehnološkog razvoja ili akcidentnih situacija (Živkov-Baloš i sar., 2007).

Rezultati ispitivanja drugih autora su vrlo slični našim rezultatima. Van der Fels-Klerx i sar. (2011) iznose da je sadržaj Cd u kabastoj hrani za krave muzare (seno) iznosio od 0,09 do 1,47 mg/kg, a za kukuruz (12% vlage) 0,16-1,50 mg/kg, što je u saglasnosti sa rezultatima našeg ispitivanja. Serdaru i sar. (2001) su ispitivali hraniva poreklom sa zagađenog područja Rumunije. Sadržaj Cd u senu lucerke kretao se od 0,75 do 1,96 mg/kg, sadržaj Pb – od 10,25 do 29,0 mg/kg, sadržaj Cu 6,83 do 14,3 mg/kg, sadržaj Zn 61,13 do 123 mg/kg, a sadržaj Fe 101 do 230 mg/kg. Isti autori iznose da su u kukuruznoj silaži izmerene vrednosti elemenata u tragovima bile sledeće: za Pb od 7,3 do 143,4 mg/kg, za Cd od 2,30 do 4,53 mg/kg, za Cu od 8,6 do 21,92 mg/kg, za Zn od 114 do 318 mg/kg i za Fe od 414,2 do 1226,3 mg/kg.

U Tabeli 2 date su srednje vrednosti (\pm sd) izmerenih koncentracija ispitivanih elemenata u mleku krava sa tri posmatrane farme.

Podaci o sadržaju cinka u sirovom mleku krava u našem ispitivanju su u saglasnosti sa podacima drugih autora i nalaze se u rasponu adekvatnih vrednosti za sirovo mleko. Između pojedinih farmi nisu se isticale značajne razlike u sadržaju Zn u sirovom mleku. Puls (1990) navodi da se normalnim nalazom Zn u mleku smatra nalaz 2,5-7,5 mg Zn/l mleka. Sadržaj cinka u mleku krava u istraživanjima koja su sprovedeli Oprzadek i sar. (2010) je u rasponu 0,7-7,8 mg/kg mleka. Patra i sar. (2008) iznose da je sadržaj Zn u mleku krava lociranih u nezagađenim područjima iznosio $3,95 \pm 0,40 \mu\text{g/ml}$ (0,85-14,7), dok je ta vrednost u mleku krava iz područja blizu topionica ruda na bazi olova i cinka bila $12,50 \pm 0,73 \mu\text{g/ml}$ (7,96-15,95). Prema podacima istraživanja autora Serdaru i sar.

(2001) sadržaj cinka u mleku krava sa područja industrijskog naselja iznosi $5,57 \pm 4,16$ mg/kg. Na osnovu rezultata istraživanja, koje obuhvatilo više regija u Kini i Japanu, sadržaj cinka u sirovom mleku iznosi $2,38 \pm 0,50$ mg/kg (Li-Qiang Qin i sar., 2009).

Tabela 2. Sadržaj Zn, Cu, Fe, Pb i Cd u mleku krava [mg/l] /
Table 2. Content of Zn, Cu, Fe, Pb i Cd in cows milk [mg/l]

Element / Element [mg/l]	Sirovo mleko / Raw milk X ± sd I.V.				
	Farma 1 / Farm 1	Farma 2 / Farm 2	Farma 3 / Farm 3	Farma 4 / Farm 4	Farma 5 / Farm 5
Zn	$5,46 \pm 2,85$ 2,93-10,40	$8,38 \pm 3,73$ 5,82-14,90	$5,69 \pm 1,39$ 4,95-7,58	$5,53 \pm 2,58$ 2,70-9,50	$4,65 \pm 1,99$ 3,54-9,11
Cu	$0,122 \pm 0,032$ 0,100-0,179	$0,211 \pm 0,093$ 0,129-0,346	$0,189 \pm 0,104$ 0,134-0,401	$0,400 \pm 0,09$ 0,333-0,565	$0,271 \pm 0,07$ 0,201-0,372
Fe	$1,195 \pm 1,050$ 0,473-3,290	$0,364 \pm 0,031$ 0,314-0,394	$0,464 \pm 0,076$ 0,402-0,594	$2,360 \pm 0,23$ 2,014-2,501	$5,781 \pm 2,56$ 2,322-9,400
Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Pb	$0,242 \pm 0,166$ <0,05-0,500	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Sadržaj bakra u ispitivanim uzorcima mleka kretao se u rasponu 0,100-0,401 mg/l. Izmerene vrednosti se nalaze u rasponu vrednosti koje, kao adekvatne daje Puls (1990). Prema podacima navedenog autora adekvatna vrednost bakra u mleku krava kreće se u rasponu 0,05-0,69 mg/l. Patra i sar. (2008) saopštavaju da se izmerena vrednost za sadržaj Cu u mleku krava gajenih na nezagađenim područjima (kontrolna grupa) kretala u rasponu od 0,02 do 0,29 $\mu\text{g/ml}$. Isti autori iznose i zaključak da se nije mogao uočiti nijedan specifičan trend u odnosu Cu, Zn i Fe u mleku. Prema podacima istraživanja autora Li-Qiang Qin i sar. (2009) sadržaj Cu u sirovom mleku krava poreklom iz Kine iznosi $0,17 \pm 0,08$ mg/kg. Sadržaj Cu u sirovom mleku krava južnog i severnog regiona Hrvatske, prema navodima Bilandžić i sar. (2011), iznosio je 931,9 i 848,9 $\mu\text{g/l}$.

Sadržaj gvožđa u sirovom mleku je varirao u širokom rasponu, od 0,314-9,4 mg/kg. Prema Pulsu (1990) normalnim nalazom Fe u mleku smatra se nalaz 0,2-6,3 mg/l. Sadržaj Fe u mleku krava sa nezagađenih područja kretao se u rasponu 0,00-35,4 $\mu\text{g/ml}$, odnosno $5,10 \pm 1,06$ $\mu\text{g/ml}$ (Patra i sar., 2008). Li-Qiang Qin i sar. (2009) iznose da je izmereni sadržaj gvožđa u mleku krava iznosio $1,93 \pm 0,96$ mg/kg. Autori iznose da su najveće varijacije u sadržaju mikroelemenata u njihovom ispitivanju uočene za sadržaj gvožđa i cinka. Ove varijacije pripisuju mogućnosti transfera Fe i Zn sa mašina i alata namenjenih obradi i sakupljanju sirovog mleka.

Rezultati ispitivanja sadržaja kadmijuma u uzorcima mleka sa 5 farmi (Tabela 2) ukazuju na nizak nivo kontaminacije, odnosno na to da je sadržaj ovog elementa ispod granice detekcije primenjene metode. Takođe, mleko sa svih ispitivanih farmi je na osnovu sadržaja Cd odgovaralo zahtevima Pravilnika (2011), u kom je propisan maksimalno dozvoljen sadržaj Cd (max 0,01 mg/kg). Podaci našeg ispitivanja su u velikoj meri u saglasnosti sa podacima koje iznose autori iz različitih zemalja.

Kao rezultat ispitivanja koje je obuhvatilo analizu uzoraka mleka i tečnih proizvoda od mleka koji su uzorkovani direktno u proizvodnji i na tržištu Poljske, Starska i sar. (2011) iznose da je prosečan sadržaj Cd u domaćem mleku bio 0,001 mg/kg. Isti autori iznose da je prema izvoru EFSA (2009), sadržaj Cd u mleku i tečnim proizvodima od mleka u zemljama Evrope, u proseku, iznosio $0,0030 \pm 0,0043$ mg/kg. Koncentracija Cd u mleku krava Podlasie regiona (Poljska), bila je < 2 mu g/kg (Oprzadek i sar., 2010). Sadržaj kadmijuma u mleku krava namenjenom izradi sireva, a poreklom sa individualnih farmi sa područja Italije, iznosio je od $0,30 \pm 0,02$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ do $2,23 \pm 0,13$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Faccia i sar., 2010). Prosečna vrednost sadržaja Cd u mlečnom serumu krava, poreklom iz Turske regije Koaceli, iznosila je $0,257$ $\mu\text{g}/\text{l}$, a kretala se u opsegu $0,180$ - $0,398$ $\mu\text{g}/\text{l}$ (Ümit i Seda, 2008). Sadržaj Cd u sirovom mleku krava južnog i severnog regiona Hrvatske, prema navodima Bilandžić i sar. (2011) iznosio je $1,76$ i $3,4$ $\mu\text{g}/\text{l}$. Prema podacima istraživanja autora Serdaru i sar. (2001) sadržaj Cd u mleku krava sa područja industrijskog naselja u Rumuniji iznosi $0,04 \pm 0,02$ mg/kg. Sadržaj Cd u mleku krava sa nezagađenih područja Indije kretao se u rasponu $0,00$ - $0,05$ $\mu\text{g}/\text{ml}$, odnosno $0,029 \pm 0,02$ $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Patra i sar., 2008), dok se ta vrednost u mleku krava Jersey rase nalazila u rasponu od $0,02$ do $0,056$ mg/kg (Somasundaram i sar., 2005). Li-Qiang Qin i sar. (2009) iznose da je izmereni sadržaj Cd u mleku krava (Kina) iznosio $4,19 \pm 3,80$ $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ekstremna vrednost za sadržaj Cd izmerena je u mleku krava ($n=250$), koje je prikupljano sa područja Faisalabad, Pakistan, a iznosila je $0,08 \pm 0,01$ ppm (Muhammad i sar., 2009).

Sadržaj olova u uzorcima sirovog mleka sa farmi 2, 3, 4 i 5 bio je ispod granice detekcije primenjene metode. U uzorcima mleka sa farme 1 količina Pb imala je vrednost $< 0,05$ - $0,50$ mg/kg ($0,242 \pm 0,166$ mg/kg). Ovi nalazi su nekoliko puta viši u odnosu na maksimalno dozvoljenu vrednost ($0,02$ mg/l). Predmetna farma nalazi se u blizini većeg grada i autoputa, ali je važna i činjenica da se za napajanje krava koristi voda iz arteškog bunara, te vodovodne cevi od olova. Voda uzeta sa ove farme sadržala je $0,046$ mg/l Pb (maksimalno dozvoljen sadržaj je $0,01$ mg/l). Međutim, i drugi autori iznose problem prisustva viših koncentracija Pb u mleku i tkivima goveda. Tako Swarup i sar. (2005), u ispitivanju koje obuhvatilo krave gajene u blizini područja sa različitim nivoima industrijske aktivnosti, nalaze da je sadržaj Pb u mleku krava sa nezagađenih područja bio $0,2523 \pm 0,028$ ($0,00$ - $0,79$) $\mu\text{g}/\text{ml}$, dok je ova vrednost za mleko uzeto od krava gajenih oko 2 km od topionice olova i cinka bila $0,844 \pm 0,113$ ($0,13$ - $2,70$) $\mu\text{g}/\text{ml}$. Patra i sar. (2008) iznose da je saržaj Pb u mleku krava gajenih na nezagađenim područjima bio

$0,25 \pm 0,03 \mu\text{g/ml}$ (0,00-0,79). Značajnu vrednost za sadržaj Pb u mleku iznose i Serdaru i sar. (2001). Autori iznose da je prosečna vrednost sadržaja Pb u mleku krava sa područja industrijskog naselja u Rumuniji iznosila $0,32 \pm 0,12 \text{ mg/kg}$ i zaključuju da je značajno premašila maksimalno dozvoljenu vrednost. Ekstremno visoka vrednost za sadržaj Pb izmerena je u mleku krava ($n=250$), koje je prikupljano sa područja Faisalabad, Pakistan, a iznosila je $18,87 \pm 2,91 \text{ ppm}$ (Muhammad i sar., 2009).

Dobijeni rezultati ispitivanja sadržaja Pb u mleku ipak se za većinu posmatranih područja kreću u granicama vrednosti za nezagađena područja. Ovi nalazi u velikoj meri su u skladu sa nalazima drugih autora, ali i sa nekim našim ranijim ispitivanjima. Tako, na osnovu rezultata ispitivanja koje obuhvatilo više od 20 različitih uzoraka mleka i mlečnih proizvoda, koji su uzorkovani na novosadskom tržištu, sledi da je vrednost olova u ispitivanim uzorcima mleka bila $33\text{-}79 \mu\text{g dm}^{-3}$, dok se količina kadmijuma kretala u intervalu $3\text{-}7 \mu\text{g dm}^{-3}$ (Mihaljev i sar., 2000). Starska i sar. (2011) su, na osnovu podataka dobijenih ispitivanjem mleka uzetih u periodu 2006-2007 iz svih okruga Poljske, uglavnom sa tržišta, a delom od proizvođača mleka, utvrdili da je sadržaj Pb bio vrlo nizak, odnosno $0,011 \text{ mg/kg}$. Prosečan sadržaj Pb u mleku poreklom iz Poljske bio je $0,008 \text{ mg/kg}$, 90% rezultata nalazilo se oko vrednosti $0,017 \text{ mg/kg}$, a najviši rezultat bio je $0,05 \text{ mg/kg}$. Isti autori iznose da je prema izvoru EFSA (2010) sadržaj Pb u mleku i tečnim mlečnim proizvodima u zemljama Evrope za 2010. godinu u proseku iznosio $0,008 \pm 0,0043 \text{ mg/kg}$. Faccia i sar. (2010) saopštavaju da je nivo Pb u sirovom mleku namenjenom izradi mocarela sira bio između $3,04 \pm 0,05$ i $19,17 \pm 2,48 \mu\text{g/kg}$. Sadržaj Pb u sirovom mleku krava južnog i severnog regiona Hrvatske, prema navodima Bilandžić i sar. (2011), iznosio 58,7 i $36,2 \mu\text{g/l}$. Prosečna vrednost sadržaja Pb u mlečnom serumu krava ($n=36$) gajenih u Turskoj regiji Koaceli iznosila je $6,83 \mu\text{g/l}$, a kretala se u opsegu $5,32\text{-}9,94 \mu\text{g/l}$ (Ümit i Seda, 2008). Rezultati istraživanja autora Somasundaram i sar. (2005) dobijeni ispitivanjem biotransfera teških metala i drugih mikroelemenata kod Jersey krava ukazuju na to da je sadržaj Pb u mleku iznosio $0,028 \text{ mg/kg}$. Prosečan sadržaj Pb u mleku krava iznosio je $28,15 \pm 11,23 \mu\text{g/kg}$ (Kina) (Li-Qiang Qin i sar., 2009).

Olovo i kadmijum u mleku privlače pažnju stručne i naučne javnosti, vezano za bezbednost hrane, odnosno zbog visokog rizika po zdravlje ljudi. Ovi elementi se smatraju najvažnijim kontaminantima današnjice. Sadržaj kadmijuma u ispitivanim uzorcima mleka bio je manji od $0,005 \text{ mg/kg}$. Vrlo niska koncentracija ovog toksičnog elementa u mleku ukazuje na nezagađenost životne sredine teškim metalima. Postoji više aspekata koji su važni prilikom razmatranja značaja nalaza ovih elemenata u mleku, a odnose se na sadržaj Pb i Cd u zemljištu, i posledično u biljkama, na karakteristike zemljišta, na neke karakteristike samog mleka kao medijuma i dr. Tako, Somasundaram i sar. (2005) zaključuju svoje istraživanje biotransfera teških metala na Jersey kravama, rečenicom da se koncentracija teških metala u mleku i krvi krava može smatrati bioindikatorom zagađenja životne sredine teškim metalima. Zadnik (2004) takođe, zaključuje da je

sadržaj olova u krvi krava dobar bioindikator kontaminacije životne sredine. We-glarzy (2010) kao zaključak istraživanja efekta sadržaja olova, kadmijuma, bakra i cinka iz zemljišta na njihovu depoziciju u travama pašnjaka, odnosno tkivima i proizvodima poreklom od krava napasanih na istim pašnjacima, iznosi to da postoji pozitivna korelacija između sadržaja Pb i Cd u hrani za životinje i mleku i mesu. Radzyminska i sar. (2008) tumačeći rezultate ispitivanja mleka i mlečnih proizvoda na prisustvo Pb i Cd navodi da je glavni uzrok prisustva ovih elemenata u mleku njihovo prisustvo u zemljištu. Međutim, niska koncentracija Pb i Cd u mleku ne znači da je njihova koncentracija u zemljištu niska, pošto apsorpcija Pb i Cd od strane biljaka zavisi u velikoj meri od pH vrednosti zemljišta. Biljke mnogo lakše usvajaju teške metale na kiselim zemljištima nego na neutralnim. Rezidue Cd, Cr, Ni i Pb pokazuju direktnu zavisnost (visok koeficijent korelacije) od sadržaja masti u mleku. Takođe, sadržaj rezidua Cd pokazuju direktnu korelaciju sa pH vrednošću i specifičnom težinom mleka, dok sadržaj Pb i Ni pokazuje obrnutu zavisnost od pH vrednosti i specifične težine (Muhammad i sar., 2009).

Zaključak / Conclusion

1. Sadržaj elemenata opasnih po zdravlje ljudi u sirovom mleku je niži od maksimalno dozvoljenog sadržaja po važećim propisima;
2. Ispitivani uzorci mleka sadrže optimalne koncentracije mikroelemenata, koji su značajni za zdravlje ljudi;
3. Više koncentracije nekih elemenata u pojedinim uzorcima ukazuju na potrebu da tehnologija proizvodnje i kontrole bezbednosti i kvaliteta mleka treba da bude unapređena, posebno na lokacijama sa povećanim rizikom kontaminacije;
4. Posebna pažnja mora biti usmerena na kontrolu kvaliteta i bezbednosti vode koja se koristi za vodosnabdevanje farmi.

NAPOMENA / ACKNOWLEDGEMENT:

Rad je finansiran sredstvima Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije, projekat TR 31084. /
This work is supported by a grant from the Ministry of Education and Science, Republic of Serbia, project number TR31084.

Literatura / References

1. Bilandžić N, Đokić M, Sedak M, Solomun B, Varenina I, Knežević Z, Benić M. Trace element levels in raw milk from northern and southern regions of Croatia. *Food Chemistry* 2011; 127(1): 63-6.
2. Borozan S, Bojkovski J, Šamanc H. Koncentracija teških metala u krmnim smešama i tkivima kod svinja u intenzivnom uzgoju. *Veterinarski glasnik* 2004; 58(3-4): 531-9.
3. Borozan S, Gadjanski-Omerović G, Bojkovski J. Interakcije između kadmijuma i cinka kod malih preživara. *Veterinarski glasnik* 2005; 59(1-2): 243-9.

4. Čuvardić M, Sekulić P, Mihaljev Ž, Živkov-Baloš M, Pavkov S. Essential and toxic elements in soils, feed and food in Vojvodina province. Trace elements in the food chain, International Symposium on Trace Elements in the Food Chain Budapest, May 25-27, 2006, eds. Mihaly Szilagyí, Klara Szentmihályi, Budapest, Hungarian Academy of Sciences (HAS), 2006, 220-4.
5. Čupić Ž, Mihaljev Ž, Veselinović S, Živkov-Baloš M, Ivančev A. Content of minerals in alfalfa samples in Vojvodina region. *Savremena poljoprivreda*, 2006; 55(3-4): 71-4.
6. EFSA (European Food Safety Authority). Concise European Food Consumption Database, National Summary Statistics, 2009 and 2010.
7. Faccia M, Gambacorta M, Quinto M, Di Luccia A. Lead and cadmium in some milk and milk-based mozzarella cheeses from Apulia, Italy. *Ital J Food Sci*, 2010; 22(2): 150-5.
8. Li-Qiang Qin, Wang X, Li W, Tong X, Tong W. The minerals and heavy metals in cow's milk from China and Japan. *J Health Sci* 2009; 55(2): 300-5.
9. Mihaljev Ž, Mašić Z, Živkov-Baloš M, Đilas S. Toksični elementi u mleku i proizvodima od mleka. *Prehrambena industrija* 2000, 11(1-2): 27-9.
10. Muhammad F, Akhtar M, Javed I, Rahman ZU, Jan I, Anwar MI, Hayat S. Quantitative structure activity relationship and risk analysis of some heavy metal residues in the milk of cattle and goat. *Toxicology and Industrial Health* 2009; 25: 177-81.
11. Oprzadek K, Gorska A, Olszewska E. Trace elements: from raw cow milk to dairy products. *Fresenius Environmental Bulletin* 2010; 19(4): 585-8.
12. Pagán-Rodríguez D, O'Keefe M, Deyrup C, Zervos P, Walker H, Thaler A. Cadmium and lead residue control in a hazard analysis critical control point (HACCP) environment. *J Agric Food Chem* 2007; 55, 1638-42.
13. Patra R, Swarup D, Kumar P, Nandi D, Naresh R, Ali S. Milk trace elements in lactating cows environmentally exposed to higher level of lead and cadmium around different industrial units. *Sci Total Environ* 2008; 404: 36-43.
14. Pravilnik o kvalitetu hrane za životinje. *Sl. Glasnik RS*, br 4/2010.
15. Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani i hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja (*Sl. glasnik SRJ* 25/2010, 28/2011).
16. Puls R. Mineral levels in animal health. Diagnostic data. Published by Sherpa International, Clearbrook, British Columbia, Canada, 1990.
17. Radzyminska M, Smoczynski S, Kopeć M. Persistent organochlorine pesticide, lead, cadmium, nitrate (V) and nitrate (III) in polish milk and dairy products. *Polish J Environ Stud* 2008; 17(1): 95-100.
18. Serdaru M, Avram N, Medrea N, Vlădescu L. Determination of trace elements in biological materials-measure of industrial pollution. *Analytical Letters* 2001; 34(9): 1437-47.
19. Somasundaram J, Krishnasamy R, Savithri P. Biotransfer of heavy metals in Jersey cows. *Indian J Anim Sci* 2005; 75(11): 1257-60.
20. Starska K, Wojciechowska-Mazurek M, Mania M, Brulińska-Ostrowska E, Biernat U, Karłowski K. Noxious elements in milk and milk products in Poland. *Polish J Environ Stud* 2011; 20(4): 1043-51.

21. Swarup D, Patra R, Naresh R, Kumar P, Shekhar P. Blood lead levels in lactating cows reared around polluted localities; transfer of lead into milk. *Sci Total Environ* 2005; 349: 67-71.
22. Underwood EJ, Suttle NF. Essentially toxic elements. The mineral nutrition of livestock. 3rd Edition. Oxon, UK: CABI Publication 1999; 252-67.
23. Ümit A, Seda K. Modification in direct analysis method: metal levels in raw milk at the region of Izmit by graphite Furnace atomic absorption spectrophotometer. *Int J Food Sci Technol* 2008; 43: 326-9.
24. Van der Fels-Klerx I, Römkens P, Franz E, van Raamsdonk L. Modeling cadmium in the feed chain and cattle organs. *Biotechnol Agron Soc Environ* 2011; 15(S1): 53-9.
25. Vukašinić M, Mihajlović R, Popović P. Utvrđivanje kvaliteta i mineralnog sastava sena trava sa područja Dragačevava i Peštera. X simpozijum tehnologije hrane za životinje, Vrnjačka Banja, 2003; 271-4.
26. Vukašinić M, Pavličević A, Mihajlović R, Pavličević N. Sadržaj bakra, cinka, kadmijsuma i olova u senu trava i silaži kukuruza. *J Sci Agricult Res, Arhiv poljoprivredne nauke* 2001; 62(220): 325-34.
27. Weglarzy K. Effect of lead, cadmium, copper and zinc content in soil on their deposition in pasture sward as well as in products and tissues of the cows grazed on pasture. *J Food Agricult Environ* 2010; 8(2): 1209-17.
28. Zadnik J. Lead in topsoil, hay, silage and blood of cows from farms near a former lead mine and current smelting plant before and after installation of filters. *Vet Human Toxicol* 2004; 46(5): 287-90.
29. Živkov-Baloš M, Mihaljev Ž, Mašić Z. Količine makro i mikroelemenata u hranivima sa područja Vojvodine. *Savremena poljoprivreda* 1999; 47(1-2): 285-8.
30. Živkov-Baloš M, Mihaljev Ž, Čupić Ž, Vukašinić M, Vidić B. Content of toxic elements in raw materials and feed for domestic animals produced in Vojvodina. Zbornik radova, XII međunarodni simpozijum tehnologije hrane za životinje, Novi Sad, 13-15 novembar, Institut za prehrambene tehnologije, 2007, 353-7.
31. Živkov Baloš M, Ž Mihaljev, Ž Čupić. Content of trace elements and some radionuclides in lucerne (*Medicago Sativa*)., Biotechnology in Animal Husbandry (3rd International Congress "New perspectives and Challenges of Sustainable Livestock Production"), Beograd, 2011; 27(3): 591-8.

ENGLISH

MICROELEMENTS AND HEAVY METALS IN RAW COW MILK FROM VARIOUS REGIONS IN SERBIA

Živkov-Baloš Milica, Jakšić Sandra, Mihaljev M, Čupić Ž, Stojanov I, Apić Jelena, Jovičin M

In this study, the investigation results of raw milk and animal feed samples from farms located around industrial areas and from rural areas in Serbia are presented. Various microelements and heavy metals (Zn, Cu, Fe, Pb and Cd) were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS). Mean concentration of Zn, Cu, Fe and Cd in raw milk were 5.94, 0.239, 2.034 and below 0.005 mg/kg, respectively. The mean lead concentration found in milk from a farm located near industrial area was 0.242 ± 0.166 mg/kg

(mean Pb concentrations for other four investigated farms were below 0.05 mg/kg). The obtained results indicate that particular attention should be paid to control of Pb residues in food, water and environment.

Key words: milk, animal feed, microelements, heavy metals

РУССКИЙ

**МИКРОЭЛЕМЕНТЫ И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В КОРОВЬЕМ МОЛОКЕ ИЗ
РАЗЛИЧНЫХ МЕСТ В СЕРБИИ**

**Живков-Балош Милица, Якшич Сандра, Михалев Ж., Чупич Ж, Стоянов И.,
Апич Елена, Йовичин М.**

В данной работе, описаны результаты тестирования сырого молока и корма для животных со ферм, находящихся недалеко от промышленных районов и в сельской части Сербии. Различные микроэлементы и тяжелые металлы (Zn, Cu, Fe, Pb и Cd) выделены методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААЦ). Среднее количество Zn, Cu, Fe и Cd было 5,94, 0,239, 2,034 и меньше чем 0,005 мг/кг. Среднее количество Pb в коровьем молоке со фермы расположенной недалеко от большого населенного места было $0,242 \pm 0,166$ мг/кг (в среднем Pb в молоке со всех ферм составляло меньше чем 0,05 мг/кг). Полученные результаты показывают, что надо обратить особое внимание на контроль остатков Pb в пище, воде и окружающей среде.

Ключевые слова: молоко, корм для животных, микроэлементы, тяжелые металлы