

Stanje ekosistema, kvalitet i bezbednost mesa šarana (*Cyprinus carpio*) iz akvakulture u toku uzgoja*

Đinović Jasna¹, Trbović Dejana¹, Vranić Danijela¹, Janković Saša¹, Spirić Danka¹, Radičević Tatjana¹, Spirić Aurelija¹

S a d r ž a j: Proizvodnja hrane iz akvakulture obezbeđuje oko 40% svetske potrebe stanovništva za ribom. Potražnja za ribom iz akvakulture se povećava jer su ribnjaci, uglavnom, udaljeni od velikih industrijskih zagađivača i, na taj način, zagađenje ribe antropogenim zagađivačima iz životne sredine je svedeno na minimum. Cilj ovog rada je bio praćenje stanja zagađenja ekosistema ribnjaka, kvaliteta i bezbednosti mesa šarana (*Cyprinus carpio*) iz akvakulture u toku uzgoja. Stanje zagađenja ekosistema, u ovom slučaju vode i sedimenta/mulja, hemijskim i mikrobiološkim kontaminantima direktno se odražava na kvalitet akvakulturnih proizvoda. Proizvodnja kvalitetne i higijenski ispravne ribe, koja ne sadrži hemijske, mikrobiološke i druge kontaminante predstavlja osnovni zahtev u proizvodnji.

U ovom radu ispitan je sadržaj mikro- i makroelemenata (Pb, Cd, Hg, Cu, Fe, Zn i Mn) u mulju ribnjaka. U vodi ekosistema za uzgoj ribe određene su koncentracije mikro- i makroelemenata (Pb, Cd, As, Hg, Cu, Fe, Zn i Mn), organohlornih pesticida (gama- HCH, alfa- HCH, beta- HCH, aldrin, dieldrin, heptahlor, cis- i trans- heptahlorepoxid, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, endrin, HCB, alfa- i gama- hlordan). Takođe, u istim uzorcima vode određeni su i kongeneri polihlorovanih bifenila (IUPAC brojevi 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). U toku jednoipogodišnjeg uzgoja šarana u filetima ribe određen je hemijski sastav, sadržaj mikro- i makroelemenata, organohlornih pesticida, polihlorovanih bifenila i veterinarskih lekova (antibiotici, nitroimidazoli, metaboliti nitrofurana, kvinoloni, benzimidazoli i makrociklični laktoni). Rezultati su pokazali da riba koja se gaji u kontrolisanim uslovima ima konstantni kvalitet, tj. ne karakteriše se varijacijama u hemijskom sastavu. Sadržaj elemenata u mulju direktno se reflektuje na koncentraciju tih elemenata u vodi. Najveći sadržaj u mulju, ali i najveću koncentraciju u vodi imali su gvožđe i mangan. Maksimalno dozvoljene količine organohlornih pesticida, polihlorovanih bifenila, toksičnih elemenata, određene Pravilnikom, u ispitanim uzorcima šarana u toku uzgoja kao ni u konzumnom šaranu nisu prekoračene. Sadržaji veterinarskih lekova u uzorcima konzumnog šarana bili su ispod granice detekcije za svako ispitano jedinjenje.

ključne reči: šaran, hemijski sastav, mikro elementi, pesticidi, polihlorovani bifenili, veterinarski lekovi, ekosistem, radionuklidi.

Uvod

Akvakultura je sektor proizvodnje hrane koji se najbrže razvijao u svetu poslednjih trideset godina XX veka i obezbeđuje oko 40% svetske potrebe stanovništva za ribom (Josupeit i Lem, 2000; Cole i dr., 2009). Pored toga, akvakultura ima važnu ulogu jer omogućava zapošljavanje ljudi, pogotovo u ruralnim sredinama. U mnogim slučajevima, planirani okviri proizvodnje i zakonodavstvo nisu mogli da prate brzi razvoj akvakulturnog sektora (Jia i dr., 2000). Stoga, uticaj razvoja akvakulture na životnu sredinu i akvakulturni marketing postaju od izuzetne važnosti. U isto vreme, značajno se pooštavaju zahtevi za

kvalitet i bezbednost akvakulturnih proizvoda. Pored proizvodnje značajne količine hrane, akvakulturni sektor obezbeđuje i jednu vrstu socijalne sigurnosti stanovništva kroz nova radna mesta. Sve ovo govori o značajnosti ulaganja u razvoj akvakulture u svetu, a posebno u Srbiji, u kojoj je ova grana proizvodnje hrane u začetku. Akvakultura kao sektor u razvoju doprinosi jačanju konkurentnosti regionalne poljoprivrede, a posebna pažnja mora da se posveti proizvodnji zdravstveno bezbednih i kvalitetnih proizvoda ribarstva.

Potražnja za ribom iz akvakulture se povećava, jer je potrošači smatraju zdravijom i bezbednijom od ribe iz slobodnog izlova, s obzirom na činjenicu da

***Napomena:** Rezultati su proistekli iz rada na realizaciji Projekta „Monitoring vodenih ekosistema u cilju dobijanja higijenski ispravnih i kvalitetnih akvakulturnih proizvoda, konkurentnih na tržištu EU“, ev. br. 20122, koji, u okviru Programa istraživanja u oblasti tehnološkog razvoja, finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

¹Institut za higijenu i tehnologiju mesa, Kačanskog 13, 11000 Beograd, Republika Srbija.

su ribnjaci, uglavnom, udaljeni od velikih industrijskih zagađivača. Međutim, potrošači bi bili iznenađeni rezultatima nekih istraživanja koja pokazuju da je koncentracija nekih zagađivača veća u ribi iz akvakulture u odnosu na ribu iz slobodnog izlova (Minh i dr., 2006; Pinto i dr., 2008). U tabeli 1 dat je prikaz iz literature zagađivača dokazanih u ribi iz akvakulture i iz slobodnog izlova (Cole i dr., 2009). I pored navedenog, neosporan je nutritivan značaj mesa ribe iz akvakulture, koji se, pre svega, ogleda u velikim količinama omega-3 polinezasićenih masnih kiselina (n-3 PNMK), (više od 4g/100g). U istraživanju Trbovića i dr. (2009), autori su utvrdili da je sadržaj n-3 masnih kiselina kod šarana bio 5,1% i 6,6% od ukupnih masnih kiselina. Takođe, u najnovijem istraživanju Spirić i dr. (2010) utvrđen sadržaj n-3 PNMK kod šarana kretao se u obimu od 2,7% do 5,1% od ukupnih masnih kiselina.

Radi smanjenja rizika od nastanka kardiovaskularnih oboljenja, mentalnih disfunkcija i različitih zapaljenja kao što su crevna oboljenja, astma i artritis, Američko udruženje za srce (American Heart Association, AHA) preporučuje da se jede riba dva puta nedeljno. Smatra se da dugolančane n-3 PNMK, pre svega, pentaen-eikozanska kiselina (eicosapentaenoic acid, EPA) i heksaen-dokozanska kiselina (docosahexaenoic acid, DHA) utiču na smanjenje pomenutog rizika (Dewailly i dr., 2007). Sa druge strane, prisustvo perzistentnih zagađivača sa bioakumulativnim osobinama (polihlorovani bifenili, polihlorovani dioksini/furani, metil živa) ograničava konzumiranje određene vrste ribe. Tako je, na primer, odgovarajuće radno telo američkog zdravstva (USDHHS-USEPA, 2004), informisalo žene, da u reproduktivnom periodu ne jedu četiri vrste ribe za koje je utvrđeno da su zagađene metil živom (kraljevska skuša, ajkula, sabljarka i jedna riba iz familije *Malacanthidae* – „tilefish“). U isto vreme trudnicama se preporučuje da jedu do 360 grama drugih vrsta riba nedeljno. Generalno, preporučuje se ishrana ribom visoke nutritivne vrednosti koja sadrži male količine kontaminata. Ispitivanja hemijskih zagađivača u ribi koja se koristi u ishrani ljudi su neophodna, s obzirom na rezultate različitih autora koji ukazuju da izloženost morskih sisara perzistentnim organskim zagađivačima kao što su organohlorni pesticidi i polihlorovani bifenili, koji mogu da uslove različite toksične efekte kod ljudi (na primer reproduktivna disfunkcija, smanjenje imuniteta, povećanje incidence kancera itd.), (Jepson i dr., 2005; Ylitalo i dr., 2005). Ispitivanja količina organohlornih jedinjenja, koja pokazuju veliki afinitet prema lipidima, visoku hemijsku stabilnost i slabu isparljivost, od izuzetne je važnosti,

jer ova jedinjenja imaju sposobnost akumulacije i biomagnifikacije u lancu ishrane.

Praćenje stanja ekosistema ribnjaka je neophodno (Vallođ i Sarrazin, 2010; Kaur i Ansal, 2010) radi konstantnog održavanja zdravlja ribe, koja, kao konačan proizvod, treba da zadovolji sve kriterijume bezbedne i kvalitetne hrane. Naime, potencijalni antropogeni zagađivači iz životne sredine mogu da dopeju u ribnjake i na taj način kontaminiraju i meso ribe zagađivačima kao što su pesticidi, polibromovani difenil etri (polybrominated diphenyl ethers, PBDE), polihlorovani bifenili (polychlorinated biphenyls, PCB), dioksini (Cole i dr., 2009) i dr.

Tabela 1. Zagađivači u ribi iz akvakulture (AK) i slobodnog izlova (SI), (Cole i dr., 2009)
Table 1. Contaminants found in aquaculture fish vs. wild caught fish (Cole et al., 2009)

Zagađivač/ Contaminant	AK = SI/ AC = Wild	AC > SI/ AC > Wild	Samo AK/ AC only
Živa/ Mercury	XX		
PAH/PAH		X	
Dioksini/ Dioxins		XX	
O.P./O.P.		XX	
PCB/PCB		XX	
PBDE/PBDE		XX	
Antibiotici/ Antibiotics			X

Legenda/Legend:

X = jedno istraživanje zagađivača u ribi iz akvakulture u odnosu na ribu iz slobodnog izlova/
X = one study of the contaminants of aquaculture vs. wild fish
XX = dva istraživanja/two studies
AK = riba iz akvakulture/AC = aquaculture fish
SI = riba iz slobodnog izlova/SI = wild caught fish
PAH = policiklični aromatični ugljovodonici/ PAH polycyclic aromatic hydrocarbons
O.P. = organofosfati/organophosphates
PBDE = polibromovani difenil etri/polybrominated diphenyl ethers, PBDE
PCB = polihlorovani bifenili/polychlorinated biphenyl, PCB.

Proučavanja toksičnih elemenata u rekama, jezerima, ribama i sedimentima bila su glavna tema istraživanja u životnoj sredini krajem devedesetih godina prošlog i početkom XXI veka (Grosheva i dr., 2000; Bortoli i dr., 1998; Elbaz-Poulichet i dr., 1996; Storelli i Marcotrigiano, 2001). Sediment je važan matriks u kome su prisutne značajne količine zagađivača kao što su pesticidi, toksični elementi, i imaju važnu ulogu u remobilizaciji kontaminata u vodenu sredinu. Direktna transfer zagađivača iz sedimenta u vodene organizme smatra se glavnim

putem, tj. načinom prelaska zagađivača u mnoge vodene vrste (Zoumis i dr., 2001). Transportovanje metala iz sedimenta u vodene resurse i, konsekvencno, u ribu, zavisi od oblika u kome su metali u sedimentu prisutni (na primer metali mogu da budu percipitovani, adsorbovani, kompleksirani, itd.) i od drugih činilaca, kao što je pH vrednost sedimenta i fizičke i hemijske osobine vodenog sistema (Morgan i Stumm, 1991). Praćenje zagađenja zemljišta, sedimenta i vodenih resursa mikroelementima i teškim metalima je važno s obzirom na toksičnost, perzistentnost i bioakumulativnu prirodu nekih mikroelementa i teških metala. Ova istraživanja su posebno važna ukoliko se akvakulturni objekat nalazi u blizini neke industrijske zone.

Snabdevanje potrošača kvalitetnim i higijensko ispravnim akvakulturnim proizvodima, koji ne sadrže hemijske, mikrobiološke i druge kontaminante predstavlja osnovni zahtev u proizvodnji. Stanje zagađenja ekosistema, u ovom slučaju vode i sedimenta/mulja, hemijskim i mikrobiološkim kontaminantima direktno se odražava na kvalitet akvakulturnih proizvoda. Cilj ovog rada bio je da se prati i utvrdi količina hemijskih kontaminanata i veterinarskih lekova u ribi, kao i hemijskih kontaminanata u vodi ekosistema u toku jednogodišnjeg perioda uzgoja šarana. Takođe, ispitan je i sadržaj radionuklida u uzorcima vode iz ribnjaka.

Materijal i metode

Uzimanje uzoraka

Uzorci šarana uzorkovani su na ribnjaku za poluintenzivni uzgoj ciprinidnih vrsta ribe, RG „Ečka“ AD, Lukino Selo, od decembra 2008. do aprila 2010. godine. Posle donošenja u laboratoriju, ribi su odvojeni glava i rep, pažljivo uklonjeni koža i utroba, a zatim je filetirana. Fileti ribe homogenizovani su u homogenizatoru Braun CombiMax 600. Analize osnovnog hemijskog sastava započete su odmah posle filetiranja, a za potrebe ostalih ispitivanja uzorci su čuvani u tamnim plastičnim kesama na temperaturi od -18°C , do instrumentalnog određivanja.

Analiza hemijskog sastava ribe

Sadržaj proteina ($N \times 6,25$) određen je metodom po Kjeldahlu, na aparatu Kjeltec Auto 1030 Analyzer (Tecator, Sweden). Sadržaj vode određen je sušenjem na temperaturi od $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$, do konstantne mase (SPRS ISO 1442/1998). Ukupna mast određena je ekstrakcijom masti petroletrom, korišćenjem aparature po Soxhletu, nakon kisele hidrolize uzorka (SPRS ISO 1443/1992). Sadržaj pepela

je određen merenjem mase ostatka nakon žarenja na temperaturi od $550 \pm 25^{\circ}\text{C}$ (SPRS ISO 936/1999).

Organohlorni pesticidi i polihlorovani bifenili

U mišićnom tkivu riba, kao i u uzorcima vode, određeni su ostaci sledećih organohlornih pesticida: gama heksahlorcikloheksan (gama-HCH) tj. lindan, alfa-HCH, beta-HCH, aldrin, dieldrin, heptahlor, cis- i trans- heptahlorepoksid, p,p'-DDT (dihlordifeniltrihloretan), p,p'-DDE (dihlordifenildihloretan), p,p'-DDD (dihlordifenildihloretan), endrin, heksahlorbenzen (HCB), alfa- i gama-hlordan. Takođe, u istim uzorcima određeni su kongeneri polihlorovanih bifenila, i to: IUPAC brojevi 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. Organohlorni pesticidi i polihlorovani bifenili u ribi su kvalitativno i kvantitativno određeni posle ekstrakcije i prečišćavanja ekstrakta masti, primenom gasne hromatografije detektorom sa zahvatom elektrona (GC/ECD) na aparatu VARIAN 3380.

Mikro i makroelementi

Razaranje uzoraka (mišićno tkivo ribe, voda i mulj), radi određivanja elemenata, urađeno je mikrotalasnom digestijom u smeši azotne kiseline i vodonik-peroksida, u skladu sa uputstvom za rukovanje aparatom za mikrotalasnu digestiju (ETHOS, Milestone). Olovo i kadmijum su određeni iz rastvora atomskom apsorpcionom spektrometrijom, grafitnom tehnikom, na aparatu VARIAN SpectraAA 220 sa grafitnom peći VARIAN GTA 110. Bakar, gvožđe, cink i mangan određeni su plamenom tehnikom na aparatu VARIAN SpectraAA 220. Arsen je određen hidridnom tehnikom, a živa tehnikom hladnih para na uređaju VARIAN VGA 77.

Rezidue veterinarskih lekova

Rezidue veterinarskih lekova određivane su u mišićnom tkivu riba različitim metodama. Benzimidazoli (albendazol, mebendazol, oksibendazol i fenbendazol) određeni su metodom tečne hromatografije sa UV detekcijom (HPLC/UV), sa limitom detekcije od 0,005 mg/kg. Kvinoloni (norfloksacin, enfloksacin, oksolinska kiselina i flumekvin) određeni su primenom tečne hromatografije sa fluorescentnom detekcijom, HPLC/FL (limit detekcije 0,020 mg/kg), koja je, takođe, korišćena za određivanje makrocikličnih laktona (limit detekcije 0,001 mg/kg). Metaboliti nitrofurana određeni su metodom tečne hromatografije sa masenom detekcijom, LC/MS/MS, sa limitom detekcije od 0,001 mg/kg. Pored nitrofurana, LC/MS/MS metoda korišćena je i za određivanje hloramfenikola, tiamfenikola i

florfenikola sa limitom detekcije od 0,0003 mg/kg za hloramfenikol, odnosno 0,001 mg/kg za tiamfenikol i florefenikol. Nitroimidazoli (metronidazol, dime-tridazol, ronidazol i ipronidazol) određivani su metodom tečne hromatografije UV detekcijom (HPLC/UV), sa limitom detekcije od 0,005 mg/kg.

Pored LC/MS/MS tehnike koja je korišćena za potvrđivanje hloramfenikola, komercijalni ELISA kitovi korišćeni su za detekciju hloramfenikola i sulfonamida, supstancija sa antibiotskim delovanjem. Korišćeni komercijalni testovi su zasnovani na kompetitivnim antigen-antitelo reakcijama, a rezultati su tumačeni u odnosu na kalibracione standarde iz kita. Ekstrakcija hloramfenikola je obavljena etilacetatom, uzorci su odmašćeni *n*-heksanom i ovako pripremljen ekstrakt pipetiran je u bunarčiče obložene antitelima specifičnim za hloramfenikol (*Impens i dr.*, 2003). Minimalno zahtevana granica performanse (Minimum Required Performance Limit, MRPL) za hloramfenikol je 0,3 ng/g (Commission Decision, 2003/181/EC). Ostaci sulfonamida u mišiću ribe ekstrahovani su iz uzorka fosfatnim puferom i određeni su ELISA testom. Maksimalno dozvoljena količina za sulfonamide je 0,1 µg/g u namirnicama životinjskog porekla (Commission Regulation 37/2010).

Rezultati i diskusija

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava fileta šarana prikazani su u tabeli 2. U tabeli 3 dat je sadržaj mikro- i makroelemenata u mulju iz šaranskog ribnjaka, dok su koncentracije kontaminanata u vodi ekosistema za uzgoj šarana date u tabeli 4. Sadržaj kontaminanata iz okoline i veterinarskih lekova u filetima šarana u toku uzgoja prikazan je u tabeli 5.

U vodi ekosistema za uzgoj šarana i zemljištu u neposrednoj blizini ribnjaka ispitan je i sadržaj radionuklida. U vodi, sp. aktivnosti, [Bq/l], bile su: $^{238}\text{U} < 1$; $^{235}\text{U} < 0,1$; $^{40}\text{K} < 5$; $^{226}\text{Ra} < 0,5$; $^{232}\text{Th} < 0,5$; $^{137}\text{Cs} < 0,05$. U zemljištu su analizirani navedeni radionuklidi: ^{238}U , ^{235}U , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{137}Cs .

Sadržaj radionuklida u analiziranim uzorcima vode i zemljišta se nalazio ispod dozvoljenih granica propisanih „Pravilnikom o granicama radioaktivne kontaminacije životne sredine i o načinu sprovođenja dekontaminacije“ (*Službeni list SRJ* 9/99).

Hemijski sastav

U tabeli 2 prikazan je hemijski sastav trinaest uzoraka šarana u fazi uzgoja i dvadeset četiri uzorka konzumnih šarana uzorkovanih u periodu od decembra 2008. do aprila 2010. godine. Rezultati pokazuju da se hemijski sastav šarana u toku uzgoja neznatno menjao, na šta ukazuju niske vrednosti standardne devijacije. Ako se poredi hemijski sastav šarana u toku uzgoja sa hemijskim sastavom konzumnog šarana, konstatuju se razlike u sadržaju vode i masti. Naime, sadržaj vode opada, a sadržaj masti raste, što je povezano sa povećanjem starosti ribe. Dobijeni rezultati ukazuju da se u kontrolisanim uslovima gajenja, pri ujednačenom kvalitetu hrane kao glavnog činioca koji utiče na kvalitet ribe, dobija riba konstantnog kvaliteta, tj. riba u kojoj ne postoje varijacije u hemijskom sastavu. Varijacije su u vezi sa porastom mase ribe i sezonom hranjenja.

Kontaminanti okoline

Podaci iz literature ukazuju na mogućnost mobilizacije zagađivača iz ekosistema, pre svega toksičnih elemenata, u ribu (*Balter i Lecuyer*, 2010), koji u ekosistem mogu da dospeju kao posledica zagađenja neposrednog okruženja kao što su posledice eksploatacije rudnih bogatstava (*Mazej i dr.*, 2010). Tako dospeli zagađivači iz životne sredine mogu da se i bioakumuliraju u živom svetu (*Tabinda*, 2010). Iz tih razloga, interesantno je da se pored rezultati za toksične elemente do kojih se došlo u ovom istraživanju, u uzorcima mulja, vode i ribe. Najveća koncentracija elemenata je u mulju (tabela 3), tako da postoji realna potencijalna opasnost migracije tih elemenata iz mulja u vodenu sredinu. Količina elemenata koja je iz mulja mi-

Tabela 2. Hemijski sastav fileta šarana (srednja vrednost ± standardna devijacija)
Table 2. Chemical composition of carp fillets (mean value ± standard deviation)

Parametri / Parameters	Šaran u uzgoju, n = 13 Farming carp	Konzumni šaran, n = 24 Table/marketable carp
Sadržaj proteina, %/Protein content, %	17,38 ± 0,15	17,55 ± 0,64
Sadržaj vode, %/Water content, %	79,21 ± 0,49	77,17 ± 1,33
Sadržaj masti, %/Fat content, %	2,31 ± 0,08	3,65 ± 0,92
Sadržaj pepela, %/Ash content, %	1,21 ± 0,06	1,70 ± 0,04
Energetska vrednost/Energy value, kcal/100g	89,90 ± 2,12	101,03 ± 9,07
Energetska vrednost/Energy value, kJ/100g	374,05 ± 11,67	422,80 ± 37,89

grirala u vodu je u direktnoj zavisnosti od pH, oksido-redukcionog potencijala sredine, jonske sile, prisustva kompleksirajućih agenasa i sl. (Oloade, 2010). Sadržaj Mn i Fe u mulju bio je najveći i dostizao je vrednost do 540 mg/kg za Mn i 950 mg/kg za Fe (tabela 3). Sadržaj Cu i Zn bio je znatno niži u opsegu od 7 do 47 mg/kg u za Cu, odnosno od 17 do 65 mg/kg u za Zn. Sadržaji ostali ispitanih elementa u mulju bili su znatno manji (tabela 3), a njihove maksimalne vrednosti bile su 3,25 mg/kg za Hg, 0,338 mg/kg za Cd i 0,1784 mg/kg za Hg.

Tabela 3. Sadržaj mikro- i makroelemenata u mulju iz šaranskog ribnjaka

Table 3. Content of trace and macro elements in fish farm sludge

Mikro- i makroelementi, n=17	<i>[mg/kg]</i>
Trace and macro elements	
Olovo – Pb	0,50–3,25
Kadmijum – Cd	0,025–0,338
Živa – Hg	0,10–0,184
Bakar – Cu	7–47
Gvožđe – Fe	123–950
Cink – Zn	17–65
Mangan – Mn	190–540

Kao i u mulju, i u ispitanim uzorcima vode iz ekosistema za uzgoj šarana (tabela 4), najveću koncentraciju imali su Fe (do 0,130 mg/kg) i Mn (do 0,140 mg/kg). Koncentracije bakra i cinka, kao i u slučaju mulja, i u uzorcima vode bile su znatno niže od koncentracija gvožđa i mangana. Maksimalno određena koncentracija bakra u vodi bila je 0,005 mg/kg, a cinka 0,026 mg/kg. Koncentracije ostalih ispitanih elemenata bile su ispod granice detekcije (tabela 4). Rezultati ukazuju da se sadržaj elemenata u mulju direktno reflektuje na koncentraciju tih elemenata u vodi.

U svim analiziranim uzorcima vode koncentracija većine organohlorinih pesticida bila je manja od granice detekcije (0,001 mg/kg), izuzev za *gama* HCH tj. lindan, koja se kretala u opsegu od granice detekcije do 0,017 mg/kg (tabela 4). Takođe, zbir koncentracije heptahlorina i heptahlorepoksida (*cis-* i *trans-*) kretala se u opsegu od granice detekcije do 0,019 mg/kg (tabela 4).

Kontaminanti okoline, tj. organohlorini pesticidi, polihlorovani bifenili i elementi (Pb, Cd, As, Hg, Cu, Fe, Zn i Mn) analizirani su u svim uzorcima fileta šarana (tabela 5). Prema Pravilniku o količinama pesticida, metala i metaloida i drugih otrovnih supstancija, hemioterapeutika, anabolika i drugih supstancija koje mogu da se nalaze u na-

Tabela 4. Koncentracija kontaminata u vodi ekosistema za uzgoj šarana

Table 4. Concentration of contaminants in the water of the fish farm eco system

Organohlorini pesticidi, n=31	<i>[mg/kg]</i>
Organochlorinated pesticides	
Lindan/Lindan	< 0,001–0,017
HCH (α i β izomer)/HCH (α and β isomere)	< 0,001
Aldrin i Dieldrin/Aldrin and dieldrin	< 0,001
Heptahlor i heptahlorepoksidi (<i>cis-</i> i <i>trans-</i>)	< 0,001–0,019
Heptachlorine and heptachlorepoxyde (<i>cis-</i> and <i>trans-</i>)	
p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT	< 0,001
Endrin	< 0,001
HCB	< 0,001
Hlordan (<i>alfa-</i> i <i>gama-</i>)	< 0,001
Chlordan (<i>alfa-</i> and <i>gama-</i>)	
Polihlorovani bifenili, n=31/	<i>[mg/kg]</i>
Polychlorinated biphenyls	
UPAC br: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	< 0,001–0,089
Mikro- i makroelementi, n=31/	<i>[mg/kg]</i>
Trace and macro elements	
Olovo – Pb <i>[μg/kg]</i>	< 0,1–1,6*
Kadmijum – Cd <i>[μg/kg]</i>	< 0,01–0,107*
Arsen – As	< 0,01
Živa – Hg	< 0,001
Bakar – Cu	< 0,001–0,005
Gvožđe – Fe	0,005–0,130
Cink – Zn	0,005–0,026
Mangan – Mn	0,001–0,140

* u *[μ g/kg]*/ in *[μ g/kg]*

mirnicama (*Službeni list SRJ*, 5/92, 11/92, -ispr. i 32/2002), maksimalno dozvoljene količine organohlorinih pesticida, polihlorovanih bifenila i toksičnih elemenata, propisane ovim Pravilnikom, nisu prekoračene u ispitanim uzorcima šarana u toku uzgoja kao ni u konzumnom šaranu. Sadržaji *alfa*-HCH, *beta*-HCH, endrina i HCB bili su uvek manji od granice detekcije (0,001 mg/kg). Sadržaj ostalih organohlorinih pesticida bio je u opsegu od granice detekcije (0,001 mg/kg) do 0,007 mg/kg za lindan, do 0,009 mg/kg za zbir aldrina i dieldrina, kao i za zbir heptahlorina i *cis-* i *trans-* heptahlorepoksida, do 0,028 mg/kg za zbir p,p'-DDT, p,p'-DDE i p,p'-DDD, dok zbir *alfa-* i *gama-* hlordan nije prelazio 0,003 mg/kg. Sadržaj polihlorovanih bifenila (kongeneri 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180) bio je u obimu od granice detekcije (0,001 mg/kg) do 0,030 mg/kg.

Rezultati su ukazali da se sadržaj toksičnih elemenata u mulju odrazio na koncentraciju istih elemenata u vodi. Međutim, ako se posmatra odnos elemenata u vodi i ribi, koncentracija elemenata u vodi se ne odražava na sadržaj elemenata u ribi. Naime, najveći sadržaj u filetima ribe imali su Fe (od

Tabela 5. Sadržaj kontaminanata iz okoline u filetima šarana u toku uzgoja (n = 13) i u konzumnjoj ribi (n = 24), kao i veterinarskih lekova u konzumnom šaranu (n = 24)
Table 5. Content of contaminants from the environment in carp filets during farming (n = 13) and table/marketable fish (n = 24), as well as of veterinary drugs in table/marketable carp (n = 24)

Organohlorni pesticidi/ Organochlorinated pesticides n = 37	Propisana max vrednost/Regulated max value [mg/kg]	Rezultat/Result [mg/kg]	Nitroimidazoli/Nitroimidazoles, n=24	Propisana max vrednost/Regulated max value [mg/kg]	Rezultat/Result [µg/kg]
Lindan/Lindan	0,010	< 0,001–0,007	Dimetridazol	0,000	< 5
HCH (α i β izomer)/HCH (α and β isomere)	0,010	< 0,001	Metronidazol	0,000	< 5
Aldrin i dieldrin/Aldrin and dieldrin	0,020	< 0,001–0,009	Ronidazol	0,000	< 5
Heptahlor i heptahlorepsid (cis- i trans-)/ Heptachlorine and heptachlorepside (cis- and trans-)	0,010	< 0,001–0,009	Ipronidazol	0,000	< 5
p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT	0,100	< 0,001–0,028	Metaboliti nitrofurana/ Nitrofuran metabolites, n=24		
Endrin	0,005	< 0,001	3-amino-5-morfolonimetil -2-oxazolodion (AMOZ)	0,000	< 1,0
HCB	0,010	< 0,001	3-amino-2-oxazolodion (AOZ)	0,000	< 1,0
Chlordan (alfa- i gama-)/ Polihlorovani bifenili/ Poly-chlorinated biphenyls (PCB), n = 37	0,005	< 0,001–0,003	Semikarbazid (SEM)	0,000	< 1,0
Polihlorovani bifenili/ Poly-chlorinated biphenyls PCBs	3,000	< 0,001–0,030	Aminohidantion (AHD)	0,000	< 1,0
Mikro- i makroelementi/ Trace and macro elements, n = 37			Kvionoloni/Quinolones, n=24		
Olovo – Pb	0,400		Norfloksacin/Norfloracin	0,000	< 1,0
Kadmijum – Cd	0,100	< 0,05–0,15	Enrofloksacin/Enrofloxacin	0,000	< 1,0
Arsen – As	2,000	< 0,005–0,020	Flumekvin/Flumequin	0,000	< 1,0
Živa – Hg	0,500	< 0,005	Oksoinska kiselina/Oxoline acid	0,000	< 1,0
Bakar – Cu	/	0,005–0,045	Benzimidazoli/Benzimidazoles, n=24		
Gvožđe – Fe	/	0,10–0,42	Albendazol	0,000	< 5
Cink – Zn	/	3,10–6,78	Fenbendazol	0,000	< 5
Mangan – Mn	/	4,20–8,95	Oksibendazol	0,000	< 5
Antibiotici/Antibiotics, n = 24		< 0,5	Mebendazol	0,000	< 5
Hloramfenikol/Chloramphenicol	0,000	< 0,3	Makrociklični laktoni/ Macrocyclic lactones, n=24		
Tiamfenikol	0,000	< 2,0	Abamektin	0,000	< 1,0
Florfenikol	0,000	< 2,0	Ivermektin	0,000	< 1,0
Sulfonamidi	0,000	< 5,0	Moksidektin	0,000	< 1,0

3,10 do 6,78 mg/kg) i Zn (od 3,10 do 6,78 mg/kg), (tabela 5), dok su u vodi maksimalnu koncentraciju imali Fe i Mn (tabela 4). U ribi, sadržaj mangana bio je uvek ispod granice detekcije (0,5 mg/kg). S obzirom na činjenicu da Hg nije detektovana u vodi (tabela 4), a da je njen sadržaj u ribi bio u obimu od 0,005 do 0,045 mg/kg, može da se zaključi da je ova koncentracija posledica bioakumulacije Hg u tkivu ribe iz mulja. Stoga, povećan sadržaj Hg u ribi verovatno može da bude rezultat migracije Hg iz mulja u ribu, jer riba u potrazi za hranom uranja u mulj. Slično, i u slučaju Cu, gde je sadržaj u ribi bio u obimu od 0,10 do 0,42 mg/kg, tj. znatno veći nego u vodi, može da se zaključi da je nastala bioakumulacija Cu u tkivima ribe. Sadržaji Pb, Cd i As u tkivu ribe u ispitivanom periodu bili su manji od granice detekcije (tabela 5).

Veterinarski lekovi

Benzimidazoli pripadaju grupi antihelminitika i deluju protiv nematoda, trematoda, cestoda i pljosnatih crva. Primenjuju se *per os*, imaju širok spektar delovanja i dobro se podnose. Kvinoloni tj. fluorokvinoloni imaju širok antibakterijski spektar delovanja. Koriste se u profilaksi kao i u lečenju bakterijskih infekcija. U akvakulturi primenjuju se preko medicinirane hrane ili u mediciniranim kupkama za ribe. Makrociklični laktoni – ivermektin, abamektin i moksidektin imaju antiparazitsko delovanje i efikasni su protiv larvi i odraslih oblika gastrointestinalnih i plućnih nematoda i ektoparazita kao što su krpelji, buve, vaši i insekti. Nitrofurani – furazolidon, furataldon, nitrofurazon i nitrofurantoin pripadaju grupi antibiotika koji se efikasno koriste u lečenju infekcija izazvanih bakterijama *Salmonella* i *Escherichia coli*. Na osnovu podataka o toksičnosti, od 1993. godine zabranjena je upotreba furatadona, nitrofurazona i nitrofurantoina u uzgoju životinja (Council Regulation 2901/93). Godine 1995. zabranjena je i upotreba furazolidona (Council regulation 1442/95). Pomenute zabrane su, takođe, deo zakonske regulative Republike Srbije (*Službeni glasnik RS*, br. 96/2009). Imajući u vidu činjenicu da se nitrofurani karakterišu veoma kratkim vremenom poluživota *in vivo*, ne dužim od nekoliko sati, kao marker rezidue za kontrolu ilegalne upotrebe nitrofurana u tkivima životinja uzimaju se njihovi metaboliti, i to 1-aminohidantion (AHD), semikarbazid (SEM), 3-amino-2-oksazolidinon

(AOZ) i 3-amino-5-morfolinometil-2-oksazolidinon (AMAZ), koji su stabilniji (vreme poluživota 4 do 9 dana). Hloramfenikol je antibiotik širokog spektra delovanja, sa dokazanim karcinogenim delovanjem. Iz tih razloga je zabranjena njegova upotreba kao veterinarskog leka u uzgoju životinja, čije se meso koristi za ljudsku ishranu. Sulfonamidi su sintetska antimikrobna sredstva, čija je upotreba u tretiranju bolesti životinja, za razliku od hloramfenikola, dozvoljena.

U toku jednogodišnjeg uzgoja šarana, sadržaj veterinarskih lekova ispitivan je u 24 uzorka konzumnog šarana. Dobijeni rezultati (tabela 3) ukazuju da su nađeni sadržaji bili ispod granice detekcije za svako ispitano jedinjenje.

Zaključak

- U kontrolisanim uslovima gajenja ribe, pri ujednačenom kvalitetu hrane, dobija se riba konstantnog kvaliteta, u kojoj ne postoje varijacije u sadržaju proteina, vode, masti i pepela. Varijacije su povezane sa porastom mase ribe i sezonom uzgoja.
- Dobijeni rezultati ukazuju da se sadržaj elemenata u mulju direktno odražava na koncentraciju tih elemenata u vodi. Sadržaj mangana i gvožđa je najveći u mulju i, takođe, njihove koncentracije su najveće i u vodi.
- Sadržaj radionuklida u analiziranim uzorcima vode i zemljišta se nalazio ispod dozvoljenih granica propisanih odgovarajućim Pravilnikom.
- Maksimalno dozvoljene količine organohlorovanih pesticida, polihlorovanih bifenila, toksičnih elemenata, određene Pravilnikom, u ispitanim uzorcima šarana u toku uzgoja kao ni u konzumnom šaranu nisu prekoračene.
- Sadržaji veterinarskih lekova u uzorcima konzumnog šarana bili su ispod granice detekcije za svako ispitano jedinjenje.
- Poređenjem koncentracije ispitanih elemenata u ribi sa sadržajem istih elemenata u vodi, može da se pretpostavi da je u tkivima ribe nastala bioakumulacija Hg i Cu, ali, verovatno, došlo je i do migracije Hg iz mulja u ribu.

Literatura

- Balter V., Lecuyer C., 2010.** Determination of Sr and Ba partition coefficients between apatite from fish (*Sparus aurata*) and seawater: The influence of temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3449–3458.
- Bortoli A., Dell'Andrea E., Gerotto M., Marchiori M., Palonta M., Troncon A., 1998.** Soluble and particulate metals in the Adige River. *Microchemical Journal*, 59, 19–31.
- Cole D. W., Cole R., Gaydos S. J., Gray J., Hyland G., Jacques M. L., Powell-Dunford N., Sawhney C., Au W. W. 2009.** Aquaculture: Environmental, toxicological, and health issues. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 369–377.
- Commission Decision 2003/181/EC, 2003.** Commission Decision of 13 March 2003 amending Decision 2002/657/EC as regard the setting of minimum required performance limits (MRPLs) for certain residues in food of animal origin, *Official Journal of the European Communities*, L71, 17.
- Commission Regulation 37/2010, 2010.** Commission Regulation 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin. *Official Journal of the European Communities*, L15, 1.
- Council Regulation 2901/93, 1993.** No 2901/93 of 18 October 1993 amending Annexes I, II, III and IV to Regulation (EEC) No 2377/90 laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. *Official Journal of the European Communities*, L264, 1.
- Council Regulation 1442/95, 1995.** No 1442/95 of 26 June 1995 amending Annexes I, II, III and IV of Council Regulation (EEC) No 2377/90 laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. *Official Journal of the European Communities*, L143, 26.
- Dewailly E., Ayotte P., Lucas M., Blanchet C., 2007.** Risk and benefits from consuming salmon and trout: A Canadian perspective, *Food and Chemical Toxicology*, 45, 1343–1348.
- Elbaz-Poulichet F., Garnier J. M., Guan D. M., Martin J. M., Thomas A. J., 1996.** The conservative behavior of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhone river (France). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 42, 289–310.
- Grosheva E. I., Voronskaya G. N., Pastukhova M. V., 2000.** Trace element bioavailability in Lake Baikal. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3, 229–234.
- Impens S., Reybroeck W., Courtheyn D., Ooghe S., Wasch K. De, Smedts W., Brabander H. De., 2003.** Screening and confirmation of chloramphenicol in shrimp tissue using ELISA in combination with GC–MS² and LC–MS², *Analytica Chimica Acta*, 483, 153–163.
- Jepson P. D., Bennett P. M., Deaville R., Allchin C. R., Baker J. R., Law R. J., 2005.** Relationships between polychlorinated biphenyls and health status in harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded in the United Kingdom., *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 238–248.
- Jia J., Wijkstrom U., Subasinghe R., Barg U., 2000.** Aquaculture development beyond 2000: global prospects. *International Conference on Aquaculture in the Third Millennium, Network of Aquaculture Centres in Asia-Pacific, NACA/FAO Book of Synopses*, 7–10, 20–25 February, Bangkok, Thailand.
- Josupeit H., Lem A., 2000.** Aquaculture products: quality, safety, marketing and trade. *International Conference on Aquaculture in the Third Millennium, Network of Aquaculture Centres in Asia-Pacific, NACA/FAO Book of Synopses*, 173–175, 20–25 February, Bangkok, Thailand.
- Kaur V. I., Ansal M. D., 2010.** Efficacy of vermicompost as fish pond manure – Effect on water quality and growth of *Cyprinus carpio* (Linn.). *Bioresource technology*, 101, 6215–6218.
- Mazej Z., Al Sayegh-Petkovsek S., Pokornj B., 2010.** Heavy Metal Concentrations in Food Chain of Lake Velenjsko jezero, Slovenia: An Artificial Lake from Mining. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 998–1007.
- Minh N. H., Minh T. B., Kajiwara N., Kunisue T., Iwata H., Viet P. H., Tu N. P., Tuyen B. C., Tanabe S., 2006.** Contamination by polychlorinated biphenyls and persistent organochlorides in fish and feed from Mekong River Delta, Vietnam. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 2700–2708.
- Morgan J. J., Stumm W., 1991.** Chemical Processes in the Environment, Relevance of Chemical Speciation, in E. Merien (ed.), *Metals and Their Compounds in the Environment*. Germany: VCH Publishers, 67–103.
- Ololade I. A., 2010.** Prediction of Extractable Metals (Cd, Pb, Fe, Cu, Mn and Zn) in Sewage. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 9, 425–435.
- Pinto B., Garritano S. L., Cristofani R., Ortaggi G., Giuliano A., Amodio-Cocchiari R., Cirillo R., DeGiusti M., Boccia A., Reali D., 2008.** Monitoring of polychlorinated biphenyl contamination and estrogenic activity in water, commercial feed and farmed seafood. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144, 445–453.
- Službeni glasnik RS, br. 96/2009.** Rešenje o zabrani prometa i upotrebe supstanci i lekova namenjenih upotrebi u veterinarskoj medicini za tretiranje životinja koje se koriste za ishranu ljudi.
- Službeni list SRJ 5/92, 11/92, i 32/2002.** Pravilnik o količinama pesticida, metala i metaloida i drugih otrovnih supstanci, hemioterapeutika, anabolika i drugih supstanci koje se mogu nalaziti u namirnicama. Broj 5, 6–85, 15. maj.
- Službeni list SRJ 9/99.** Pravilnik o granicama radioaktivne kontaminacije životne sredine i načinu sprovođenja dekontaminacije.
- Spiric A., Trbović D., Vranić D., Djinović J., Petronijević R., Matekalo-Sverak V., 2010.** Statistical evaluation of fatty acid profile and cholesterol content in fish (common carp) lipids obtained by different sample preparation procedures. *Analytica Chimica Acta*, 672, 66–71.
- SPRS ISO 1443/1992.** Meso i proizvodi od mesa. Određivanje sadržaja ukupne masti.
- SPRS ISO 1442/1998.** Meso i proizvodi od mesa. Određivanje sadržaja vlage.
- SPRS ISO 936/1999.** Meso i proizvodi od mesa. Određivanje ukupnog pepela.
- Storelli M. M., Marcotrigiano G. O., 2001.** Heavy metal monitoring in fish, bivalve mollusks, water, and sediments from Varano Lagoon, Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66, 365–370.
- Tabinda A. B., Hussain M., Ahmed I., Yasar A., 2010.** Accumulation of Toxic and Essential Trace Metals in Fish and Prawns from Kati Bunder Thatta District, Sindh. *Pakistan Journal of Zoology*, 42, 631–638.
- Trbović D., Vranić D., Đinović J., Borović B., Spiric D., Babić J., Spirić A., 2009.** Masnokiselinski sastav i sadržaj holesterola u filetima jednogodišnjeg šarana (*Cyprinus carpio*) u fazi uzgoja. *Tehnologija mesa*, 50, 276–286.
- USDHHS-USEPA (US Department of Health and Human Services and US Environmental Protection Agency),**

2004. What you need to know about mercury in fish and shellfish. EPA and FDA advice for: women who might become pregnant-women who are pregnant-nursing mothers-young children. EPA-823-R-04-005. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/admeHg3.html> (last access date: April 10, 2006).

Vallođ D., Sarrazin B., 2010. Water quality characteristics for draining an extensive fish farming pond. *Hydrological sciences journal-journal des sciences hydrologiques*, 55, 394–402.

Ylitalo G. M., Stein J. E., Hom T., Johnson L. L., Tilbury K. L., Hall A. J., Rowles T., Greig D., Lowenstine L. J., Gulland F. M. D., 2005. The role of organochlorines in cancer-associated mortality in California sea lions (*Zalophus californianus*). *Marine Pollution Bulletin*, 50, 30–39.

Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilization and demobilization. *Science of the Total Environment*, 266, 195–202.

The state of ecosystem, quality and safety of the carp meat (*Cyprinus carpio*) from aquaculture during farming

Đinović Jasna, Trbović Dejana, Vranić Danijela, Janković Saša, Spirić Danka, Radičević Tatjana, Spirić Aurelija

S u m m a r y: Production of food from aquaculture provides approx. 40% of the world population needs for fish. Demand for fish from aquaculture is increasing because fish ponds, in most cases, are located away from big industrial polluters, and in this way contamination of fish by antropogene pollutants from the environment is reduced to the minimum. Objective of this paper was monitoring of the contamination/pollution of the fish pond eco system, quality and safety of carp meat (*Cyprinus carpio*) from aquaculture during fish farming. State of pollution of eco system, in this case of water and sediment/sludge, by chemical and microbiological contaminants reflects directly on quality of aquaculture products. Production of high quality and hygienically compliant fish, which is free from chemical, microbiological and other contaminants, is the principal requirement in production.

In this paper, the content of trace and macro elements (Pb, Cd, Hg, Cu, Fe, Zn and Mn) in fish pond sludge was investigated. In the water of the eco system for fish farming, concentrations of trace and macro elements were determined (Pb, Cd, As, Hg, Cu, Fe, Zn and Mn), also of organo-chlorine pesticides (gama- HCH, alfa- HCH, beta- HCH, aldrin, dieldrin, heptachlorine, cis- and trans- heptachlorepoxyde, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, endrin, HCB, alfa- and gama- chlordanes were determined. Also, in same water samples congeners of polychlorinated biphenyls were determined (IUPAC numbers 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). During one year of carp farming, in fish fillets the following was determined: chemical composition, content of trace and macro elements, of organo-chlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and veterinary drugs (antibiotics, nitroimidazoles, metabolites of nitrofurans, quinolones, benzimidazoles and macro-cyclic lactones). Results showed that fish farmed under controlled conditions has constant quality, i.e. it is not characterized by variations in chemical composition. Content of elements in the sludge directly reflects on concentration of those elements in the water. The highest content in the sludge, but also the highest concentration in the water was determined for iron and manganese. Maximum residual limits of organo-chlorinated pesticides, poly-chlorinated biphenyls, toxic elements, as laid down in the rulebook, in investigated carp samples during farming and also samples of marketable carp were not exceeded. Content of veterinary drugs in samples of table/marketable carp was below detection limit for each investigated compound.

Key words: carp, chemical composition, trace elements, pesticides, polychlorinated biphenyls, veterinary drugs, ecosystem, radionuclides.

Rad primljen: 5.08.2010.

Rad prihvaćen: 9.08.2010