

Biomagnifikacija organoklornih pesticida unutar hranidbenog lanca i mogućnost reduciranja ostataka u hrani

Majić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:600989>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Preddiplomski studij Nutricionizam

Iva Majić

7097/N

**BIOMAGNIFIKACIJA ORGANOKLORNIH PESTICIDA
UNUTAR HRANIDBENOG LANCA I MOGUĆNOST
REDUCIRANJA OSTATAKA U HRANI**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Osnove toksikologije

Mentor: doc. dr. sc. Teuta Murati

Zagreb, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Nutricionizam

Zavod za kemiju i biokemiju
Laboratorij za toksikologiju

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Nutricionizam

BIOMAGNIFIKACIJA ORGANOKLORNIH PESTICIDA UNUTAR HRANIDBENOG LANCA I MOGUĆNOST REDUCIRANJA OSTATAKA U HRANI

Iva Majić, 0119014219

Sažetak: Upotreba organoklornih pesticida dovela je do kontaminacije svih površina na Zemlji uključujući mjesta gdje se ti spojevi nikad nisu koristili. Fizikalna i kemijska svojstva organoklornih spojeva omogućuju im da se dugo vremena zadrže u prirodi te se nakupljaju u tkivima živih bića. Organoklorini spojevi imaju sposobnost biomagnifikacije, tj. nakupljanja u organizmima duž hranidbenog lanca, što znači da će grabežljivci imati veću koncentraciju tih spojeva nego organizmi na nižim razinama lanca. Posljedično tome ovi spojevi će se naći u ljudskoj prehrani. Dugotrajno nakupljanje organoklornih spojeva dovodi do zdravstvenih problema u ljudi, stoga se kao cilj postavlja smanjenje ili potpuno uklanjanje tih spojeva iz namirnica. U ovom radu opisano je kako procesi pripreme hrane kao što su pranje, guljenje, kuhanje, pečenje i dr. utječu na količinu ostataka organoklornih spojeva u namirnicama.

Ključne riječi: biomagnifikacija, hrana, organoklorini pesticidi, ostaci pesticida, procesiranje

Rad sadrži: 31 stranicu, 1 sliku, 2 tablice, 83 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Teuta Murati

Pomoć pri izradi: Marina Miletić, mag. ing.

Datum obrane: 15. rujna 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Nutrition

Department of Chemistry and Biochemistry
Laboratory for Toxicology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Nutrition

BIOMAGNIFICATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES WITHIN THE FOOD CHAIN AND POSSIBILITY OF REDUCING RESIDUES IN FOOD

Iva Majić, 0119014219

Abstract: The use of organochlorine pesticides has led to contamination of all surfaces on Earth including places where these compounds have never been used. Physical and chemical properties of organochlorine compounds enable them to persist for a long time in nature and accumulate in the tissues of living beings. Organochlorines have the ability for biomagnification, i.e. they accumulate in organisms within the food chain, which means that predators have higher concentration of these compounds than the organisms at lower levels of the food chain. Consequently, these compounds will be found in human diet. Long-term accumulation of organochlorines leads to health problems in humans, therefore the goal is reduction or complete removal of these compounds from food. This paper describes how food preparation processes such as washing, peeling, cooking, baking etc. affect the amount of organochlorine residues in food.

Keywords: biomagnification, food, organochlorine pesticides, pesticide residues, processing

Thesis contains: 31 pages, 1 figure, 2 tables, 83 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Teuta Murati, Assistant Professor

Technical support and assistance: MSc. Marina Miletić, Scientific Assistant

Defence date: September 15th 2020

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Organoklorni pesticidi	2
2.2. Biomagnifikacija organoklornih pesticida.....	5
2.3. Toksični učinci organoklornih pesticida	7
2.4. Kontaminacija hrane organoklornim pesticidima	9
2.5. Utjecaj procesa pripreme hrane na ostatke organoklornih pesticida.....	14
3. ZAKLJUČAK.....	22
4. POPIS LITERATURE	23

1. UVOD

Pesticidi su sredstva koja se upotrebljavaju u svrhu suzbijanja kukaca, štetočina, nametnika, korova i drugih uzročnika biljnih bolesti. Prvi put su sintetizirani 1884. godine, a svoju primjenu nalaze tijekom 2. svjetskog rata kada su korišteni kao insekticidi protiv bolesti kao što su malarija i tifus (Awasthi i Awasthi, 2019). Švicarski kemičar i dobitnik Nobelove nagrade, Paul Muller, 1930.-tih godina prvi je otkrio kako diklordifeniltrikloreten (DDT) ima izuzetna svojstva kao insekticid (Genuis i sur., 2016). Upotreba pesticida konstantno raste u najmnogoljudnijim zemljama svijeta kao što su Kina, Indija, Bangladeš, Pakistan, Tajland, budući da moraju uzgojiti što više hrane u što kraćem vremenu kako bi zadovoljili potrebe stanovništva. Većina pesticida ima širok spektar djelovanja tako da uništava većinu nametnika, dok su neki usmjereni baš prema pojedinim patogenima (Jayaraj i sur., 2016). U upotrebi su više od 60 godina u cilju očuvanja biljnih vrsta. Pesticidi se prema kemijskom sastavu dijele na organoklorne spojeve, organofosforne spojeve, karbamate, fenilne amide itd. Većina pesticida djeluje na način da onemogućuje vitalne fiziološke reakcije u ciljanim tkivima čime dovode do disfunkcije pojedinih organa, a posljedično i do smrti organizma. Dugoročna izloženost organizma pesticidima dovodi do karcinoma, toksičnih učinaka na reproduksijski sustav, Alzheimerove i Parkinsonove bolesti. Ostaci pesticida mogu uzrokovati značajna zagađenja prirodnih izvora kao što su voda, zrak, zemlja (Jayaraj i sur., 2016). Biomagnifikacija, tj. porast koncentracije spojeva u tkivima organizama prilikom prolaska spojeva kroz hranidbeni lanac dovodi do opasnosti za živa bića zbog prevelike izloženosti toksičnim spojevima (Mrema i sur., 2013). Procesi pripreme hrane podrazumijevaju preradu hrane nekom od operacija kao što su pranje, guljenje, toplinska obrada i sl. Tijekom takvih procesa u namirnicama se odvijaju poželjne i nepoželjne kemijske promjene koje za posljedicu mogu imati promijenjen kemijski sastav same namirnice, ali i učinak na količinu ostataka pesticida u samim namirnicama. Cilj ovog rada je opisati biomagnifikaciju organoklornih pesticida unutar hranidbenog lanca te istražiti imaju li pojedini procesi pripreme hrane učinak na količinu ostataka tih toksikanata u samim namirnicama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Organoklorni pesticidi

Pesticidi su tvari koje ljudi koriste u svrhu suzbijanja kukaca, korova i drugih nametnika kako bi smanjili gubitke prinosa u poljoprivredi te održali visoku kvalitetu proizvoda. Također, primjenjuju se u svrhu zaštite ljudi od vektorskih bolesti kao što su npr. malarija i denga groznica (Nicolopoulou-Stamati i sur., 2016). Primjenjuju se uglavnom izravno na poljoprivredno zemljište ili proizvod (Azam i sur., 2020). Organoklorni spojevi obuhvaćaju heterogene organske spojeve koji su primarno sastavljeni od atoma ugljika, vodika i jednog ili više atoma klora (Mrema i sur., 2013). Dvije glavne skupine široko rasprostranjenih postojanih organskih onečišćujućih tvari su Organoklorni pesticidi kao što su na primjer diklordifeniltrikloretan (DDT), aldrin, dieldrin, heksaklorbenzen (HCB), heksaklorcikloheksan (HCH) i heptaklor te poliklorirani bifenili. Čak 40% svih korištenih pesticida u svijetu pripada upravo ovim kemijskim spojevima (Gupta, 2006).

Organoklorni pesticidi pripadaju sintetičkim pesticidima, stvaraju se kemijskim reakcijama uz osnovne atome ugljik, kisik, vodik, klor uz postojanje katalizatora na vrlo visokim temperaturama. Zbog slične kemijske strukture (Tablica 1) organoklorni pesticidi imaju slične fizikalno-kemijske karakteristike kao što su postojanost u prirodi, mogućnost bioakumulacije te ispoljavaju slične toksične učinke. Većinu organoklornih pesticida karakterizira visoka postojanost u okolišu, niska topljivost u vodenim otopinama, visoka topljivost u mastima te mala polarnost (Jayaraj i sur., 2016).

U okolišu se nalaze u niskim razinama, ali se prenose na velike udaljenosti vodom i zrakom pa su tako široko rasprostranjeni po cijelom svijetu uključujući i područja gdje se nikada nisu koristili. Nađeni su čak i u kiši i podzemnim vodama gdje su dospjeli nošeni strujom zraka, površinskim otjecanjem vode ili nekim drugim putem (Jidauna i sur., 2020). Zbog toga pripadaju skupini najviše istraženih kemijskih spojeva, a mnogi od njih djeluju kancerogeno, izazivaju disbalans hormona, alergije itd. (Kim i sur., 2017). Vrijeme poluživota je jedna od karakteristika svih toksikanata, a definira se kao vrijeme u kojem je potrebno da se razgradi polovina početne koncentracije toksikanta (Urso i sur., 2002). Postojanost organoklornih pesticida varira te vrijeme poluživota za neke spojeve iznosi do 60 dana, dok za neke iznosi čak 10-15 godina (Jayaraj i sur., 2016). Organoklorni spojevi se sporo razgrađuju u prirodi i kao rezultat toga

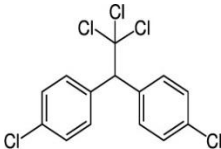
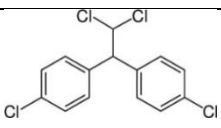
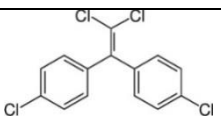
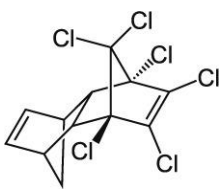
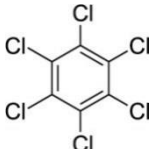
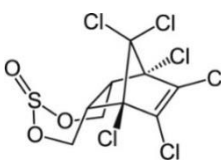
zadržavaju se dugo u okolišu bez gubitka toksičnosti (Jidauna i sur., 2020). Vrijednosti vremena poluživota za pojedine organoklorne pesticide prikazane su u Tablici 1. Diklordifeniltrikloretan, poznatiji kao DDT, je pesticid koji se najviše upotrebljava u poljoprivredi, a vrijeme poluživota iznosi od 2 do 15 godina (Mansouri i sur., 2016). Njegova upotreba je zabranjena u većini zemalja svijeta, no i dalje se ilegalno koristi u zemljama u razvoju. Upravo zbog velike opasnosti za onečišćenje prirode i dugog zadržavanja u okolišu, tj. vremena poluživota, Stockholmskom konvencijom 2001. godine zabranjuje se korištenje većine organoklorinih spojeva. Konvenciju je potpisalo preko 90 zemalja s ciljem zaštite ljudskog zdravlja i zdravlja ostalih živućih organizama budući da se ovi spojevi bioakumuliraju u masnom tkivu i toksični su. Između ostalog, konvencija sadrži i obveze koje se odnose na kontrolu i ispuštanje ovih spojeva u okolinu tijekom industrijskih procesa kao što je npr. izgaranje te je potrebno osigurati sigurno i pravilno odlaganje ili uništavanje takvih tvari kad one postanu otpad (Lallas, 2012). Unatoč tome, zabranjeni pesticidi se i dalje često koriste u zemljama u razvoju (Jidauna i sur., 2020). Srednja smrtonosna doza - LD₅₀ (engl. *lethal dosage* 50) je vrijednost koja je karakteristična za svaku tvar, a označava količinu (g kg⁻¹ tjelesne mase organizma) toksikanta koja uzrokuje smrtnost u 50% tretirane populacije (Erhirhie i sur., 2018). U Tablici 1 navedene su LD₅₀ vrijednosti nekih organoklorinih pesticida.

Organoklorini pesticidi se najbrže apsorbiraju putem tankog crijeva, dospijevaju u krv i kruže cijelim organizmom te se nakupljaju u tkivima koja imaju visok postotak masti. Ovi toksikanti su zabilježeni u krvi, masnom tkivu, majčinom mlijeku, mišićima i kosi (Mrema i sur., 2013). Mehanizam kemijskih promjena organoklorinih spojeva uključuje toksikokinetičke i toksikodinamičke procese. Biotransformacije su kemijske promjene koje se događaju prilikom prolaska spojeva kroz organizam, a nakon biotransformacija slijedi eliminacija, tj. izlučivanje iz organizma.

Biotransformacijom DDT-a nastaju metaboliti diklordifenildikloretan i diklordifenildikloretilen (DDD i DDE), a specifična je za svaku vrstu. DDD i DDE u ljudskom tijelu mogu biti produkti metabolizma DDT-a ili se mogu unijeti u organizam putem hrane.

Heksaklorbenzen u organizam ulazi putem zraka, dermalnim putem, preko posteljice i majčinog mlijeka, a ispoljava toksične učinke prvenstveno na jetru, jajnike i centralni živčani sustav. Dva su moguća metabolička puta heksaklorbenzena: ili se metabolizira u pentaklorfenol ili ulazi u reakcije konjugacije s glutationom (To-Figueras i sur., 1997).

Tablica 1. Strukturne formule, LD₅₀ vrijednosti i vremena poluživota nekih organoklornih pesticida (Jayaraj i sur., 2016)

Organoklorni pesticidi	Strukturna formula	LD ₅₀	Vrijeme poluživota	Opasnost
Diklorodifeniltrikloretan (DDT)		Štakor Oralno: 113–130 mg kg ⁻¹ Dermalno: 2510 mg kg ⁻¹ Miš Oralno: 150–300 mg kg ⁻¹	2-15 godina	Umjereno opasan
Diklordifenildikloretan (DDD)		Štakor Oralno: 4000 mg kg ⁻¹	5-10 godina	Nema akutne opasnosti
Diklordifenildikloretilen (DDE)		Štakor Oralno: 800–1240 mg kg ⁻¹	10 godina	Minimalno opasan
Aldrin		Štakor Oralno: 39 to 60 mg kg ⁻¹ Dermalno: 100 mg kg ⁻¹ Miš Oralno: 44 mg kg ⁻¹ Pas Oralno: 65–95 mg kg ⁻¹	4-7 godina	Jako opasan
Heksaklorbenzen (HCB)		Štakor Oralno: 4000 mg kg ⁻¹ Svinje Oralno: < 3000 mg kg ⁻¹	3-6 godina	Nema akutne opasnosti
Endosulfan		Štakor Oralno: 18-220 mg kg ⁻¹ Dermalno: 74 mg kg ⁻¹ Zec	α-izomer : 35 dana β- izomer:	Jako opasan

		Dermalno: 200–359 mg kg ⁻¹	150 dana	
--	--	--	----------	--

Endosulfan je vrlo toksičan za ribe i morske beskralježnjake jer se sporo razgrađuje u vodi. U prirodi endosulfan podliježe reakcijama oksidacije ili hidrolize. U tim reakcijama sulfatna skupina se veže na endosulfan i nastaje toksični spoj endosulfan sulfat ili netoksični spoj endosulfan diol. Smatra se da biotransformacijom nastaje endosulfat, dok se kod alkalnog pH brže stvara endosulfan diol. Endosulfan se može razgraditi do nekoliko različitih spojeva, a njegovo vrijeme poluživota je nepoznato i ovisi o brojnim čimbenicima (Patočka i sur., 2016).

Aldrin može ući u krv preko pluća ako se udahne onečišćeni zrak, u crijeva preko hrane i pića kontaminiranih aldrinom, ili preko kože. Ciljna mjesta na koje djeluje ovaj pesticid su jetra i centralni živčani sustav. Dieldrin se metabolizira u jetri, izlučuje se putem žuči te dalje fecesom kod ljudi i većine testiranih životinja (miš, štakor, majmun). Glavni metabolit je 9-hidroksi dieldrin. Mala količina se izlučuje u obliku trans-6,7-hidroksi dieldrina, dikarboksilne kiseline i pentaklorketona, ali samo u laboratorijskim uvjetima (WHO, 1989).

Općenito, ljudi mogu izlučiti pesticide putem urina, znoja ili izdisanjem (Genuis i sur., 2016).

2.2. Biomagnifikacija organoklornih pesticida

Biomagnifikacija predstavlja povećanje koncentracije tvari bioakumuliranih u članovima hranidbenog lanca, proporcionalno s razinom hranidbenog lanca (Houde i sur., 2006). Pojam bioakumulacije odnosi se na nakupljanje neke tvari u jednoj jedinki, dok se biomagnifikacija odnosi na kompletan hranidbeni lanac. Za definiranje sposobnosti bioakumulacije i biomagnifikacije pojedinih tvari predloženo je nekoliko indeksa kao što su faktor biokoncentracije (BCF), faktor bioakumulacije (BAF) i faktor biomagnifikacije (BMF) (Arnot i Gobas, 2006).

Organoklorni spojevi se sporo razgrađuju te se lako nakupljaju u tkivima životinja i zbog toga su postojani u hranidbenom lancu (Fatin i sur., 2016). To za posljedicu ima utjecaj na organizme koji nisu primarno bili izloženi tim spojevima (Jidauna i sur., 2020).

Otpornost organoklornih spojeva i njihov lipofilni karakter omogućavaju im prijenos na velike udaljenosti te im povećavaju potencijal biomagnifikacije unutar hranidbenog lanca (Skarphedinsdottir i sur., 2009). Posljedično tome, grabežljivci koji se nalaze na samom vrhu

hranidbenog lanca sadrže visoke razine organoklornih spojeva (Skarphedinsdottir i sur., 2009). Duljina i struktura hranidbenog lanca utječu na nakupljanje pesticida na svakoj razini lanca, stoga životinje koje se nalaze na vrhu hranidbenog lanca koji sadrži više razina, tj. dulji je, u tkivima sadrže više koncentracije organoklornih spojeva (Rasmussen i sur., 1990; Skarphedinsdottir i sur., 2009). Svojstvo bioakumulacije spojeva je posebno važno zbog toga što organizam koji se nalazi na višoj trofičnoj razini, uključujući čovjeka, konzumira kontaminiranu hranu (Seung-Kyu, 2020). U jednoj studiji promatrana je količina organoklornih spojeva na razini morskog ekosustava koji je sadržavao nekoliko organizama koji su predstavljali različite trofičke razine hranidbenog lanca (Seung-Kyu, 2020). Organizmi iz hranidbenog lanca koji su bili promatrani su od nižeg reda prema višem: zooplankton, kamenica, rak te riba glavoč. U studiji su promatrane razine četiri organoklornih pesticida: heksaklorbenzen, heksaklorheksan, klordan i DDT. Tri skupine organoklornih spojeva pokazale su akumulaciju s obzirom na trofičnu razinu organizma, počevši od zooplanktona do glavoča. Zanimljivo je da spoj heksaklorheksan nije pokazao trend bioakumulacije kroz hranidbeni lanac (Seung-Kyu, 2020). Autor ovog istraživanja navodi kako bi hidrofobni potencijal pojedinog spoja mogao biti glavni čimbenik za bioakumulaciju istog.

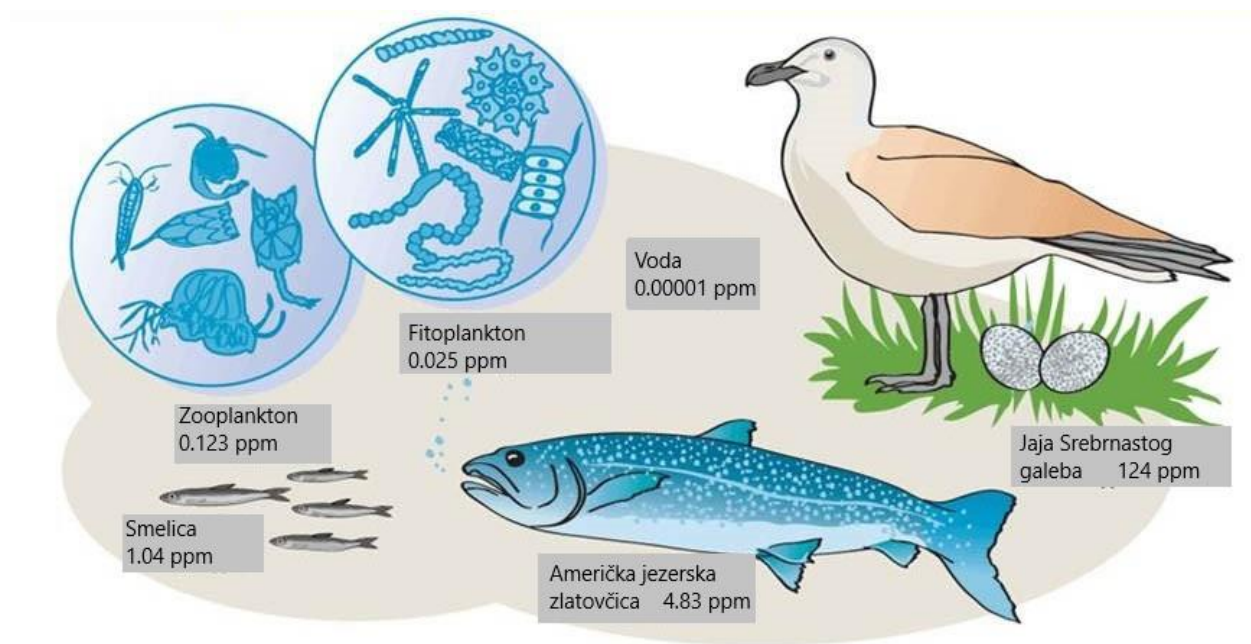
Frakcije uzoraka dušika i njegovih izotopa se uspješno koriste u znanosti za određivanje trofičnosti pojedinih organizama, tj. da bi se odredilo tko je predator, a tko plijen u hranidbenom lancu (Nfon i sur., 2008). Također se iste frakcije koriste kako bi se ustanovila biomagnifikacija i trofični prijenos organoklornih zagađivača u slatkoj vodi, ali i u morskim ekosustavima. Predatori na vrhu lanca imaju veći postotak dušikovog izotopa ^{15}N u usporedbi s plijenom, što u konačnici dovodi do većeg omjera vrijednosti $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ u tkivima biote sa svakom slijedećom trofičkom razinom (Nfon i sur., 2008).

U studiji provedenoj na otoku Galapagos 2008. godine Alava i Gobas (2012) proučavali su biomagnifikaciju organoklornih spojeva kroz hranidbeni lanac koji je od niže prema višoj razini sadržavao slijedeće organizme: plankton, ribe cipal i haringa te morski lav. Morski lav je endemska vrsta sisavca koji živi na Galapagosu, a hrani se s nekoliko vrsta ribe. Ukoliko je BMF veći od 1, to upućuje da određeni organoklorini spoj ima svojstvo biomagnifikacije. Vrijednosti BMF u morskih lavova koji su hranjeni haringom iznosili su za DDT 132, za klordane 58 te za dieldrin 45. BMF u morskih lavova koji su hranjeni cipalima iznosili su za DDT 180, za klordane

113 te za dieldrin 30 (Alava i Gobas, 2012). Ova opažanja pokazala su veću koncentraciju ovih organoklornih pesticida u morskim lavovima nego plijenu - cipalima i haringama.

Što će biti s organoklornim spojevima na različitim razinama hranidbenog lanca ovisit će i o fizikalno-kemijskim svojstvima organizma (npr. brzina metabolizma), karakteristikama organizma (sposobnost biotransformacija, brzina rasta i dr.) i okolišnim uvjetima pod kojima se događa interakcija pesticida i organizma (Hop i sur., 2002).

Na Slici 1 prikazana je biomagnifikacija DDT-a kroz hranidbeni lanac.



Slika 1. Biomagnifikacija DDT-a kroz hranidbeni lanac (prema Freedman, 2018)

2.3. Toksični učinci organoklornih pesticida

Ljudi su izloženi pesticidima iz prirode udisanjem onečišćenog zraka, oralnim unosom hrane i vode koja sadrži pesticide ili se pak mogu apsorbirati preko kože. Nije moguće izbjeći izloženost jer se pesticidi nalaze svuda oko nas, većinom su otporni na razgradnju i dugo se zadržavaju u okolišu. Ipak, najveći postotak ovih toksikanata dolazi upravo iz hrane zbog bioakumulacije i biomagnifikacije organoklornih spojeva u npr. ribama i drugim životinjama koje ljudi konzumiraju u svojoj prehrani. Dugotrajna izloženost organoklornim pesticidima dovodi do kumulacije istih u tkivima ljudi (Sharma i sur., 2015). Zanimljivo je i da su vegetarijanci manje izloženi ovim toksikantima nego ljudi koji konzumiraju namirnice životinjskog podrijetla (Sharma i sur., 2015).

Kronična i subkronična izloženost organoklornim pesticidima općenito uzrokuje povišeni krvni tlak i kardiovaskularne bolesti, negativno utječe na funkcioniranje živčanog, reproduktivnog i endokrinog sustava te uzrokuje druge zdravstvene probleme u ljudi. Organoklorni spojevi uzrokuju poremećaje funkcije endokrinog sustava jer njihove molekule cirkuliraju našim tijelom i interferiraju s ostalim molekulama endokrinog sustava (Sohail i sur., 2004). Studije koje su provedene kod djece i adolescenata pokazale su kako izloženost organoklornim pesticidima dovodi do neuroloških i psiholoških poremećaja uključujući nenormalne reflekse, smanjeni kognitivni razvoj, depresiju i probleme u ponašanju (Genuis i sur., 2016). Očito je da ljudi koji se bave poljoprivredom, agronomijom i sličnim poslovima te njihove obitelji imaju u pravilu veću izloženost ovim toksikantima od ostale populacije. Direktna ili indirektna izloženost ljudi organoklornim pesticidima može uzrokovati neurotoksične učinke te uzrokovati pojavu karcinoma. Još 1993. godine izloženost tim spojevima povezana je s karcinomima ovisnima o hormonima poput karcinoma dojke, prostate, pluća i želuca (Wolff i sur., 1993). Dosadašnja literatura ukazuje da ukoliko postoji put eliminacije organoklornih pesticida iz ljudskog organizma, izloženost ovim spojevima kao i negativan utjecaj na ljudsko zdravlje je značajno smanjen (Genuis i sur., 2016). Toksičnost organoklornih spojeva povezana je s farmakokinetikom, bioraspoloživosti, stupnjem isparavanja i lipofilnosti spoja. Upravo ti faktori određuju apsorpciju, raspodjelu, metabolizam te izlučivanje i toksičnost (tzv. ADMET, engl. *Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, Toxicity*) ksenobiotika. Toksičnost pojedinog spoja također ovisi i o dobi, nutritivnom statusu i sposobnosti detoksikacije pojedinca kao i učestalosti, intenzitetu i putu izloženosti toksikantu (Nicolopoulou-Stamati i sur., 2016). Prema sličnosti u kemijskoj strukturi organoklorni pesticidi se mogu podijeliti u šest grupa što je prikazano u Tablici 2.

Tablica 2. Podjela organoklornih pesticida prema kemijskoj strukturi (Genuis i sur., 2016)

Grupa	Kemijski spojevi
i.) DDT i analozi	DDT, DDE, DDD, metoksiklor
ii.) heksaklorbenzen	Heksaklorbenzen
iii.) heksaklorcikloheksan	α -HCH, β -HCH, δ -HCH, γ -HCH
iv.) ciklodieni	endosulfan I i II, heptaklor, aldrin, dieldrin, endrin
v.) klordekon, kelevan i mireks	klordekon, klevan i mireks
vi.) toksafen	Toksafen

Kemijske strukture unutar svake skupine organoklornih pesticida imaju slična kemijska svojstva, a posljedično tome i usporedive puteve apsorpcije, raspodjele, metabolizma i izlučivanja toksikanta. Iako su organoklorni pesticidi zamišljeni kao akutni neurotoksikanti, utvrđeno je da ti spojevi reguliraju metaboličke procese u ljudima na nekoliko načina. Ti patofiziološki mehanizmi uključuju: oštećenje mitohondrija, oksidacijski stres, staničnu smrt, endokrine poremećaje te epigenetsku modifikaciju (Genuis i sur., 2016).

Povišene koncentracije DDE i heksarklorbenzena u krvnoj plazmi su povezane s visokim razinama tiroidnog hormona u krvi. DDE povećava razinu slobodnog tiroksina (T4) i ukupnih trijodtironina (T3) te obrnuto djeluje, tj. snižava tiroidni stimulirajući hormon (TSH) (Meeker i sur., 2007).

DDT negativno utječe na živčani sustav. Pretpostavlja se da remeti ionsku ravnotežu kalija i natrija kroz membranu (Kaushik i Kaushik, 2007). Također utječe i na funkcije stanice koje su povezane s membranom, npr. oksidacijska fosforilacija u mitohondriju. DDT formira kompleks s lipoproteinima na površini membrane.

Mehanizam djelovanja lindana je sličan mehanizmu DDT-a (Kaushik i Kaushik, 2007).

Ciklodienski spojevi djeluju kao antagonisti neurotransmitera gama-aminomaslačne kiseline (GABA) koja potiče neurone na unos kloridnih iona u stanicu. Ukoliko je ova funkcija neurona onemogućena djelovanjem ciklodienskim spojevima, dolazi do djelomične repolarizacije i nekontroliranog pobuđivanja neurona (Gant, 1987).

Aldrin i njegov epoksid dieldrin su endokrini modulatori. Epoksidi reduciraju epoksid hidrolaze. Aldrin se reakcijom mikrosomske oksidacije u organizmu brzo pretvara u 6,7-epoksidni dieldrin, a daljnja razgradnja dieldrina daje fotodieldrin koji je toksičniji od izvornog aldrina. Dvije studije koje su provedene kako bi se ispitala povezanost izloženosti aldrinu i dieldrinu s većom stopom karcinoma u ljudi, pokazale su blago povećanje oboljelih od karcinoma jetre, jednjaka i rektuma, ali su temeljene na vrlo malom broju ispitanika te su potrebna daljnja istraživanja. Jedina bolest koja se promatrala u studiji, a pokazala je višu stopu smrtnosti od očekivane, je pneumonija (WHO, 1989).

2.4. Kontaminacija hrane organoklornim pesticidima

Organoklorni pesticidi zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava te otpornosti mogu lako dospjeti u vodu (mora, oceane, rijeke) i akumulirati se u vodenim organizmima koji žive u kontaminiranim vodama. Pesticidi mogu u vodeni sustav ući izravno kroz površine tretirane pesticidima s ciljem uništenja algi i insekata ili neizravno kroz dotok kanalizacije, industrijskih i otpadnih voda ili ispiranjem okolnih tla te putem kišnice. Budući da ovi spojevi imaju izrazito sporu biodegradaciju, nakupljaju se u masnim tkivima raznih životinjskih vrsta (Fatin i sur., 2016). To je općenito put kojim se kontaminira hrana životinjskog podrijetla.

Riba je neizostavni dio pravilne prehrane budući da je bogata visokovrijednim omega-3 masnim kiselinama koje smanjuju rizik od kardiovaskularnih bolesti (Raatz i sur., 2013). Američka udruga za srce (engl. *American Heart Association*) je 2002. godine izdala preporuku za konzumaciju 200 g ribe (osobito kuhane) najmanje dva puta tjedno s ciljem smanjenja rizika od kardiovaskularnih bolesti (Raatz i sur., 2013). U vodenim sustavima ribe su izložene organoklornim pesticidima bilo putem škrga, budući da sav kisik uzimaju iz vode kroz upravo te organe koji su direktno povezani s krvožilnim sustavom riba, ili pak putem hrane (Ding i sur., 2019). U jednoj od nedavno provedenih studija iz 2019. godine, u kojoj su znanstvenici uzeli uzorke iz šest mora i 46 vrsta ribe, dokazana je prisutnost organoklornih pesticida u svim uzorcima (i mora i ribe) te je zabilježeno da najveći postotak otkrivenih pesticida zauzima DDT, slijede HCB i HCH (Ding i sur., 2019). U morskoj vodi zabilježeno je 56,7 pg L⁻¹ DDT-a, dok je u ribi izmjerena koncentracija DDT-a od 54,0 ng g⁻¹. U vodi je izmjereno 46,8 pg L⁻¹ HCB-a te 2,2 ng g⁻¹ ribe, a izmjerena koncentracija HCH u morskoj vodi je iznosila 59,4 pg L⁻¹, a u ribi 1,6 ng g⁻¹. Znanstvenici su također utvrdili ukupnu količinu organoklornih spojeva - za morsku vodu ta količina je 888 pg L⁻¹ te za ribu 111 ng g⁻¹ (Ding i sur., 2019). Ljudi općenito često konzumiraju ribu, stoga je upravo riba namirnica kojom su ljudi izloženi organoklornim pesticidima. Osim toga, dokazano je da riba sadrži najveće koncentracije organoklornih spojeva uzevši u obzir ostale kategorije hrane (Yim i sur., 2005). Ova studija bi zahtijevala i daljnja istraživanja da se utvrde razlike u koncentracijama s obzirom na vrstu ribe.

Svježe voće i povrće je najvažniji izvor minerala i vitamina za svakog čovjeka. Svakodnevnom konzumacijom voća i povrća postižu se preporučene vrijednosti za unos mikronutrijenata, pogotovo svježeg i neprocesiranog voća i povrća budući da kada su te namirnice u svježem obliku, iskoristivost njihovih vrijednih supstanci je najveća (Azam i sur., 2020). Stoga povrće i voće predstavlja glavninu ljudske prehrane diljem svijeta. Neki ljudi uzgajaju vlastito voće i

povrće, žive kao poljoprivrednici i mogu kontrolirati uzgoj i rast plodova sve do same berbe i konzumacije. Ipak, većina ljudi živi u urbanim područjima gdje ovise o tržištu, stoga kupuju voće i povrće koje im je dostupno. Poljoprivrednici koriste velike količine pesticida radi boljeg estetskog izgleda plodova i uspješnije proizvodnje, s ciljem zaštite plodova od raznih insekata i štetočina koji uništavaju usjeve. U jednoj studiji koja je provedena 2012. godine u Gani, gdje su znanstvenici prikupili 240 uzoraka povrća s raznih prodajnih mjesta uključujući tržnice i supermarkete, ispitani su ostaci organoklornih pesticida u povrću (mrkva, kupus, rajčica, zelena salata itd.) (Bempah i sur., 2012). Pratili su razine sljedećih pesticida: lindan, heptaklor i njegov epoksid, endrin, dieldrin, *o,p*-DDE, *p,p*-DDE, *o,p*-DDD, *o,p*-DDT i *p,p*-DDT. Svi uzorci povrća su sadržavali barem jednu vrstu pesticida, neki uzorci su sadržavali veću količinu, a pretpostavlja se da je to povrće koje je vrlo osjetljivo na štetočine stoga je trebalo uzastopnu primjenu pesticida. Ovo istraživanje pokazalo je visoku stopu pojave ostataka pesticida, a najviše ostataka zabilježeno je u uzorcima kupusa (39,5%), mrkve (29,6%), zatim u rajčici (26,4%) te zelenoj salati (16,7%). Utvrđeno je da povrće iz supermarketa sadrži veću količinu organoklornih pesticida nego povrće plasirano na tržnici. Kao razlog tomu navodi se kako povrće koje je izloženo na tržnici je izloženo suncu, stoga se vjerojatno fotodegradacijom pesticida smanjuje njihova količina u samom proizvodu (Bempah i sur., 2012). Također je u supermarketima povrće skladišteno na nižoj temperaturi što rezultira većom količinom ostataka pesticida u usporedbi s trgovinama na otvorenom prostoru. S obzirom na broj pozitivnih rezultata ove studije, znanstvenici preporučaju daljnje provođenje sličnih studija, s ciljem razvijanja dobre poljoprivredne prakse, nad svim voćem i povrćem koje se uzgaja u različitim agro-klimatskim uvjetima.

Meso također zauzima bitnu ulogu u prehrani čovjeka. Čovjek je po svojoj prirodi svejed, što znači da mu je urođena konzumacija hrane biljnog i životinjskog podrijetla. Meso je bogat izvor proteina i minerala kao što su cink i željezo te vitamina B skupine. Organoklorni pesticidi mogu dospjeti u meso životinja ako su životinje direktno izložene pesticidima, unosom kontaminirane hrane ili inhalatorno (aerosol). Nakon što su apsorbirani, pesticidi se metaboliziraju u jetri i ulaze u cirkulaciju te se skladište u masnom tkivu (Naseri i sur., 2019). Organoklorni spojevi se mogu vezati za lipidne molekule i na taj način se ugrađuju u tkiva životinja. Meso životinja i jestivi organi predstavljaju glavni put izloženosti pesticidima za ljude, uzimajući u obzir svakodnevnu konzumaciju. U studiji koja je provedena u Iranu 2016. godine prikupljeno je 54 uzorka mesa iz raznih mesnica, od toga je 17 uzoraka bilo mišić govedine, 17 mišića ovce, 10 uzoraka jetre i 10

uzoraka bubrega. Od svih analiziranih uzoraka, sve vrste pesticida su bile ispod dopuštene razine, osim DDT-a i njegovih izomera (Naseri i sur., 2019). Također u drugim studijama u Iraku, Bjelorusiji, Indiji, Nigeriji, Španjolskoj, Meksiku i Tajlandu koje su provedene od 1981. do 2012. godine, također je utvrđeno da meso sadrži veću količinu DDT-a i njegovih izomera od dopuštene. Iako je iranska vlada zabranila upotrebu pesticida, potrebno je nastaviti s praćenjem i drugim studijama kako bi se ovakve razine ostataka pesticida zadržale na niskoj razini i namirnice bile sigurne za ljudsko zdravlje (Naseri i sur., 2019). U drugoj studiji koja je provedena u Etiopiji dokazano je da meso i jestivi organi nisu rizični za ljudsko zdravlje, budući da sadrže razine pesticida niže od dopuštenih vrijednosti koje je propisala Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) (Letta i Attah, 2013). U istoj studiji se navodi kako su uzorci jetre više kontaminirani ostacima pesticida nego uzorci mišića i bubrega što se može objasniti mehanizmom biotransformacija organoklornih pesticida, koji se u većem dijelu kod životinja odvija upravo u jetri.

Mlijeko i mliječni proizvodi su skupina namirnica koja je također bitna za ljudsko zdravlje zbog visokih prehrambenih vrijednosti posebno za dojenčad i djecu. Mlijeko sadrži minerale (kalcij, fosfor), masne kiseline, proteine te vitamine topive u mastima. Davna istraživanja pokazala su kako je konzumacija mlijeka povezana s prevencijom kroničnih bolesti te je vrlo bitna pri jačanju kostiju u dojenčadi. Organoklorne spojevi mogu dospjeti u mlijeko putem prehrane životinja (krmna hrana), kontaminiranim zrakom ili vodom ili pak primjenom pesticida u pogonima za preradu mlijeka (Arif i sur., 2020). Budući da je mlijeko esencijalna hrana i za dojenčad, a mliječni proizvodi su često korišteni u ljudskoj prehrani, potrebna je konstantna provjera razine pesticida u tim proizvodima kako bi izbjegli rizik za zdravlje čovjeka. Diljem svijeta su provedene studije koje su istraživale udio ostataka pesticida u mlijeku (Vasconcelos Rêgo i sur., 2019). Zaključeno je da su svi ostaci organoklornih spojeva u mlijeku ispod maksimalne dopuštene razine, ali svakako treba upozoriti da iako u malim količinama, pesticidi se mogu tijekom dugotrajne konzumacije akumulirati u ljudskom tijelu i za posljedicu imati negativan učinak na ljudsko zdravlje. Količina pesticida u mlijeku varirala je od regije do regije, a to je povezano s poljoprivrednim tlom na kojem su uzgajane životinje, kao i s politikom pojedine zemlje glede upotrebe pojedinih pesticida. U tropskim zemljama je zabilježena veća količina DDT-a kojeg tamošnje zemlje upotrebljavaju zbog epidemija malarije i drugih bolesti koje prenose insekti (Vasconcelos Rêgo i sur., 2019).

Masti i ulja pripadaju jednom od tri glavna makronutrijenta koja su potrebna ljudskoj prehrani, ostala dva su ugljikohidrati i proteini. Masti doprinose okusu hrane, ukusu i energetske vrijednosti, a samo 1 g masti sadrži 9 kcal što bi značilo da su upravo masti najbogatiji izvor energije za čovjeka (Alabdulkarim i sur., 2012). Ljudski organizam ima mogućnost sintetizirati skoro sve masne kiseline koje su mu potrebne za rast i razvoj osim arahidonske, linolne i linolenske kiseline. Te tri masne kiseline se nazivaju esencijalnim i moraju se unositi hranom u organizam jer pomažu pravilnom radu stanica i organa te služe kao prekursori za brojne regulatorne molekule (Alabdulkarim i sur., 2012). Masti su također i važan izvor vitamina E. Masti i ulja, kao i ostale skupine namirnica, mogu sadržavati ostatke organoklornih spojeva te na taj način narušiti ljudsko zdravlje. Organoklorne spojeve se nakupljaju u namirnicama bogatim mastima kao što su npr. maslac ili jestiva ulja (Bajpai i sur., 2007). Tijekom studije koja je provedena u Egiptu, znanstvenici su prikupili 125 uzoraka maslaca, maslinovog ulja te ulja kukuruza kako bi analizirali sadržaj u tim uzorcima ostatke pesticida. U svim ispitanim uzorcima nađeni su ostaci organoklornih pesticida uključujući heptaklor, heptaklor epoksid, aldrin, endrin, dieldrin, endosulfan, *p,p*-DDD te *p,p*-DDE i metoksiklor. Rezultati su uspoređeni s maksimalom dopuštenom količinom ostatka pesticida propisanom od strane Europske unije, te je zaključeno kako 11 od 125 ispitanih uzoraka, tj. 8.8% prelazi dopuštene količine pesticida u pojedinom proizvodu. Ova studija je pokazala kako su upravo namirnice iz skupine masti i ulja rizične jer se organoklorne pesticidi pretežno akumuliraju u lipofilnim namirnicama (El-shinawya i sur., 2017).

Kvaliteta vode za piće koja je namijenjena ljudima je od iznimne važnosti. Značajni dio svjetske populacije izložen je visokim razinama kemijskih onečišćenja putem vode za piće. Kontaminacija vode za piće općenito je povezana s nedostatkom pravilnog upravljanja gradskim i industrijskim otpadnim vodama. Ostaci organoklornih spojeva, čak i u malim količinama, predstavljaju potencijalni rizik za vodene ekosustave (Tang i sur., 2008). Jednom kada organoklorne spojeve dospiju u vodeni ekosustav, njihova topljivost je ograničena, stoga se adsorbiraju na čestice u vodi ili se talože na površine sedimenta, mogu čak islapiti u atmosferu pod utjecajem visokih temperatura ili se bioakumuliraju u vodenim organizmima (Ahmed i sur., 2015). U Kini, u gradu Wuhan, provedeno je istraživanje u kojem su znanstvenici ispitali postojanje i količinu organoklornih spojeva u rijeci Yangtze. Yangtze je najveća rijeka u Kini te su izvori upravo te rijeke glavni izvor vode za piće u regiji Hubei kao i ostalim regijama nizvodno od te rijeke (Tang i sur., 2008). Prikupljeno je 17 uzoraka iz jezera i iz pritoka rijeke Yangtze, 2005. godine. Nakon

analize pojedinih uzoraka utvrđeno je postojanje 13 vrsta organoklornih pesticida, no svi spojevi su bili ispod maksimalnih dopuštenih razina prema kineskim ekološkim standardima (Tang i sur., 2008). Usprkos tome, autori ove studije upozorili su na štetne učinke na ljudsko zdravlje i ekosustave u njihovoj zemlji.

Tropski ekosustav karakteriziraju intenzivne kiše koje pogoduju uklanjanju organoklornih spojeva s kopna putem otjecanja što u konačnici pridonosi većoj kontaminaciji u vodenim ekosustavima (Ahmed i sur., 2015). U jednoj od studija koja je provedena u Gani, znanstvenici su ispitali količinu i vrstu organoklornih pesticida pronađenih u rezervaru Bui koji služi kao izvor navodnjavanja poljoprivrednih usjeva (Jidauna i sur., 2020). U vodi su pronađeni heksaklorheksan ($3,2 \mu\text{g L}^{-1}$), DDT ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), metoksiklor ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), aldrin ($0,15 \text{ g L}^{-1}$) te endosulfan ($0,23 \text{ g L}^{-1}$) (Jidauna i sur., 2020). Utvrđene razine nalaze se ispod maksimalne dopuštene vrijednosti za organoklorne spojeve. U istoj studiji znanstvenici su promatrali količinu organoklornih pesticida s obzirom na godišnje doba, tj. klimu, količinu kiše, temperaturu i postotak vlage te su došli do zaključka da su najveće koncentracije organoklornih spojeva zabilježene tijekom kišnih godina, kada je vlažna sezona, dok su manje koncentracije zabilježene tijekom suhe sezone. To ukazuje da ponašanje i distribucija organoklornih pesticida u prirodi ovisi i o meteorološkim promjenama (Jiduana i sur., 2020). Budući da je u Brazilu česta upotreba pesticida, napravljena je studija kojom je analizirana njihova prisutnost u vodi za piće (Do Carmo i sur., 2020). U svih 20 analiziranih uzoraka bila je utvrđena niska razina pesticida (ispod najviše dopuštene razine koja je propisana brazilskom legislativom). Ipak, tamošnji znanstvenici su zabrinuti i potiču daljnje analize prisutnosti pesticida u vodi za piće (Do Carmo i sur., 2020).

2.5. Utjecaj procesa pripreme hrane na ostatke organoklornih pesticida

Zahvaljujući visokoj topljivosti u lipidima, organoklorni pesticidi se nakupljaju pretežno u hrani bogatoj mastima (Aksoy i sur., 2012). Takve namirnice su ulje, meso, riba, mliječni proizvodi i dr. (Bajwa i Sandhu, 2011). Budući da se većina namirnica upravo iz ove skupine priprema prije same konzumacije, postavlja se pitanje može li se nekim od postupaka pripreme hrane za konzumaciju smanjiti ukupnu količinu organoklornih pesticida u samoj namirnici. U brojnim istraživanjima koja su provedena kako bi se utvrdila kontaminacija pojedinih skupina namirnica organoklornim pesticidima, pokazano je kako velika većina namirnica sadrži ostatke pesticida (Bempah i sur., 2012; Ding i sur., 2019; Naseri i sur., 2019; Vasconcelos Rêgo i sur., 2019).

Ipak, većinom su ti ostaci pesticida u količinama koji se nalaze ispod granice koje je Europska unija propisala, što znači da su takve namirnice sigurne za ljudsku upotrebu. Problem bi mogao nastati prilikom bioakumulacije tih pesticida u ljudskom organizmu. Ukoliko bi određenim procesima pripreme hrane uspjeli dodatno sniziti količine ostataka pesticida u hrani, tada bi hrana bila još sigurnija za ljudsku upotrebu.

Procesi pripreme hrane mogu imati veliku ulogu u smanjenju ili potpunom uklanjanju pesticida iz namirnica. Pranje, guljenje, blanširanje i kuhanje su postupci koji imaju glavnu ulogu u potencijalnom smanjenju ostataka pesticida u namirnici te svaki od tih postupaka ima kumulativni učinak (Elkins, 1989).

Kod voća i povrća većina ostataka organoklornih spojeva zadržana je na površini kore (Bajwa i Sandhu, 2011). Zbog toga se većina ostataka ovih pesticida uklanja pranjem, guljenjem i tretiranjem kemijskim otopinama kao što su ocat, natrijev bikarbonat, kuhinjska sol i dr. (Gupta, 2006). Kod voća i povrća se pranjem uklanjaju ostaci s površine, a blanširanje povećava postotak uklanjanja pesticida te može potaknuti hidrolizu nekih pesticida. Pesticidi koji sadrže nepolarne skupine nalaze se pretežno u voštanim slojevima kore voća i povrća. Guljenjem se gotovo potpuno uklanjaju organoklorne pesticidi (Kaushik i sur., 2009). Tikva koja je tijekom rasta tretirana endosulfanom je prije guljenja sadržavala taj spoj u količini od 26,01 ppm, dok se nakon guljenja ta koncentracija smanjila za čak 77,64% (Nath i Agnihotri, 1984). Kumari i suradnici (2002) objavili su da pranje povrća u kućanstvu utječe na udio ostataka organoklornih pesticida te su utvrdili smanjenje od 27 do 44% u patlidžanu, 34 do 36% u cvjetači te 20 do 38% u bamiji. Kuhanje se pokazalo učinkovitije od pranja povrća u istoj studiji te je taj proces utjecao na smanjenje količine pesticida za patlidžan 39 do 55%, cvjetaču 57 do 61% te za bamiju 32 do 47%. Guljenjem svježeg voća kao što su banana, mango, avokado, citrusi, ananas, uklanjaju se gotovo svi ostaci organoklornih pesticida (Ahmed i sur., 2011). U studiji provedenoj u Engleskoj, prikupljeni su uzorci organsko uzgojenih krumpira i mrkve te je ispitano kako guljenje utječe na ostatke pesticida (HCH, heptaklor, endosulfan, dieldrin, aldrin, DDE, DDT) (Zohair i sur., 2006). Nakon guljenja s povrća je uklonjeno 57,5% do 100% organoklornih pesticida. Nakupljanje organoklornih pesticida u kori svježeg voća i povrća ovisi o biljnim lipidima sadržanim u kori ovisno o pojedinoj sorti (Chiou i sur., 2001). Što je veći sadržaj biljnih lipida to je veće nakupljanje organoklornih pesticida (Chiou i sur., 2001). Namakanje voća i povrća u kiselim otopinama kao što su otopine limunske, askorbinske ili octene kiseline u

koncentraciji od 5 do 10% u trajanju od 10 minuta utjecalo je u većoj mjeri na smanjenje ostataka pesticida od namakanja u neutralnim ili alkalnim otopinama (Ahmed i sur., 2011). Pranje krumpira u otopini octene kiseline i otopini natrijevog klorida utječe na smanjenje pesticida. U 10%-tnoj otopini octene kiseline redukcija lindana u krumpiru iznosila je 65,3% te DDT-a 63,4%, dok je pranje u 10%-tnoj otopini natrijeva klorida reduciralo lindan za 47,2% i DDT za 40,1% (Soliman, 2001).

Mlijeko se gotovo uopće više ne koristi u svom sirovom obliku nego se prerađuje kako bi dobili proizvod što duljeg roka trajanja, uklonili bakterije prisutne u sirovom mlijeku te postigli bolju konzistenciju i okus samog proizvoda. Mliječni proizvodi, u koje se ubrajaju maslac, sir i jogurt, sadrže visok postotak masti, stoga potrošači mlijeka mogu biti dodatno izloženi organoklornim pesticidima topljivim u mastima (Aksoy i sur., 2012). Neki od procesa kroz koje mlijeko prolazi pri proizvodnji mliječnih proizvoda su pasterizacija, sterilizacija, fermentacija i dr. U jednom istraživanju u svježe mlijeko su dodani organoklorni pesticidi heksaklorcikloheksan, DDT i endosulfan te je ispitana njihova količina nakon toplinske obrade mlijeka. Mlijeko je kuhano, pasterizirano i sterilizirano. Rezultati su pokazali da kuhanje mlijeka i pasterizacija nisu imali značajan utjecaj na smanjenje ostataka organoklornih spojeva, dok je sterilizacija rezultirala gubitkom od 19% HCH, 13% DDT te 11% endosulfana (Nath i sur., 1997, Kaushik i sur., 2009). U drugoj studiji mlijeko kontaminirano s 1 ppm lindana podvrgnuto je procesima vrenja (5, 10 i 15 min), pasterizacije (15 s pri 72 °C i 30 min pri 63 °C) i sterilizacije parom pod visokim tlakom (15 min pri 121 °C). Nakon vrenja redukcija lindana i njegovih metabolita iznosila je 37,3-55,4%, nakon pasterizacije smanjena je količina za 0,1-43% te nakon sterilizacije 76,6% (Abou-Arab, 1999).

Prilikom proizvodnje maslaca uočena je veća količina pesticida u konačnom proizvodu nego u primarnoj sirovini, mlijeku. Maslac proizveden od mlijeka kontaminiranog s 0,9 ppm DDT-a i 0,98 ppm lindana je sadržavao 19,2 ppm DDT-a i 20,0 ppm lindana (Langlois i sur., 1964). Ostaci pesticida u mliječnim proizvodima mogu biti u većoj količini u odnosu na sirovinu iz koje su proizvedeni (mlijeko) zbog svojstva vezanja pesticida za lipoproteinski dio mliječnih proizvoda (Li i sur., 1970).

U studiji u kojoj je sir Ras proizveden od mlijeka namjerno kontaminiranog DDT-om, uočena je manja količina DDT-a u siru od početne koja se nalazila u mlijeku. Mlijeko koje je sadržavalo 0,1 ppm DDT-a pokazalo je redukciju istog za 40,6% (Abou-Arab, 1997). Proces proizvodnje sira

Ras, uključujući šest mjeseci sazrijevanja (skladištenja) sira, smanjio je količine lindana za 36,7%. Redukcija lindana u ovoj količini može biti posljedica djelovanja mikroorganizama tijekom skladištenja (Abou-Arab, 1999).

Fermentacija ili vrenje je mikrobiološki proces kojim mikroorganizmi (kvasci, bakterije, plijesni) razgrađuju organske tvari u anaerobnim uvjetima na jednostavnije spojeve (Regueiro i sur., 2014). Procesi vrenja važni su u proizvodnji npr. jogurta, sira, kiseloga kupusa, vina i piva. U jednom istraživanju proces fermentacije mesnih proizvoda (kobasice) smanjio je ostatke organoklornih spojeva: DDT-a za 10% te lindana za 18% od početnih količina tijekom 72h (Abou-Arab, 2002). Smanjenje razine pesticida tijekom fermentacije uglavnom je posljedica kemijskih ili bioloških degradacija, a mikroorganizmi tijekom fermentacije koriste pesticide kao izvore atoma ugljika ili kao izvor energije (Regueiro i sur., 2014). Ledford i Chen su još 1969. godine izvijestili o redukciji DDT-a i DDE-a prilikom fermentacije u proizvodnji plavog sira *Roquefort*, koristeći pritom različite vrste gram pozitivnih laktobacila, streptokoka i kvasaca (Ledford i Chen, 1969). Tijekom proizvodnje sira, nakon procesa pasterizacije slijedi fermentacija koja je u trajanju od 2h smanjila količine ostataka organoklornih spojeva i to HCH za 11,22%, HCB za 10,74% te klordana za 11,15% (Duan i sur., 2018). U proizvodnji jogurta fermentacija je glavni proces koji utječe na ostatke pesticida (Duan i sur., 2018). U jednoj studiji namjerno su dodani organoklorini pesticidi u mlijeko. Fermentacija jogurta započela je dodavanjem starter kultura (*Lactobacillus acidophilus*, *L. delbrueckii subsp. bulgaricus*, *L. plantarum*, *L. rhamnosus*, *L. casei*, *Streptococcus thermophiles*, *Bifidobacterium bifidum*) u sirovo mlijeko inokulirano na 37 °C u koje su dodani pesticidi te se provodila 12h. U kontrolne uzorke mlijeka dodani su pesticidi, ali bez dodavanja starter kultura. Nakon fermentacije smanjila se količina α -HCH za 37,0%, HCB za 43,8%, γ -HCH za 58,8%, γ -klordana za 46,8%, α -klordana za 50,9% (Duan i sur., 2018). U kontrolnim uzorcima nije došlo do značajnije promjene količine ostataka pesticida. U drugoj studiji (Abou-Arab, 1999) tijekom proizvodnje jogurta zabilježena je redukcija lindana za 1,4%. Nakon skladištenja istog jogurta količina ostataka lindana se dodatno smanjila (nakon 3 dana za 8,6%) što se pripisuje rastu starter kultura.

Proces proizvodnje kruha podrazumijeva dva glavna dijela - prvi dio je fermentacija posredovana kvascem, dok je drugi dio pečenje na visokoj temperaturi. Oba procesa značajno utječu na smanjenje koncentracije ostataka pesticida u konačnom proizvodu (Kaushik i sur., 2009). Postupak fermentacije prilikom izrade dizanih tijesta također ima bitnu ulogu u otklanjanju

ostataka pesticida (Mekonen i sur., 2019). Kvasac i drugi mikroorganizmi pokazali su sposobnost razgradnje organoklornih pesticida (Sharma i sur., 2005). U jednoj studiji istraženo je kako proces pripreme kruha (fermentacija i pečenje) utječe na količinu endosulfana namjerno dodanog u brašno. Fermentacija je trajala 12h pri 30 °C, a nakon toga kruh je pečen 20 min na 80 °C. Endosulfan je reduciran za 70% nakon procesa pripreme kruha (Sharma i sur., 2005).

Tipičan proces prerade žitarica je mljevenje. Ostaci pesticida se nalaze uglavnom u vanjskim dijelovima zrna pojedinih žitarica, tj. u ovojnici. Mljevenje podrazumijeva otklanjanje vanjskog sloja zrna, stoga je učinkovitost smanjenja ostataka pesticida ovim postupkom izuzetno visoka. Neki pesticidi mogu translokacijom ući u unutarnji sloj zrna tzv. endosperm, no i za te pesticide su ostaci veći u mekinjama nego u samom brašnu (Holland i sur., 1994). U istraživanju koje je provedeno u Tanzaniji, ispitana je količina organoklornih pesticida u sirovom zrnu kukuruza i nakon prerade. U zrnu kukuruza nađeni su ostaci DDT-a, DDD-a, endosulfana, dieldrina i aldrina (Mahugija i sur., 2017). U uzorcima brašna pronađeni su ostaci osam pesticida, od kojih su četiri bili organoklorni spojevi. Većina pesticida nalazila se u vanjskom dijelu zrna koje se pri mljevenju brašna odstranjuje i time se reduciraju ostaci pesticida (Holland i sur., 1994). Nakon toplinske obrade nije detektiran niti jedan pesticid, osim u jednom uzorku kuhanih zrna kukuruza koji je sadržavao dieldrin u koncentraciji 2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, a vjerojatno je produkt transformacije aldrina. Tijekom mljevenja ostaci pesticida ostaju na frakcijama mekinja te se smanjuju u bijelom brašnu.

Toplinska obrada hrane podrazumijeva izlaganje namirnica visokim temperaturama, pri tome se smanjuje količina vode u namirnici te se produljuje rok trajnosti i smanjuje mogućnost zaraze raznim patogenim organizmima. Tijekom izlaganja namirnica visokim temperaturama dolazi do raznih kemijskih promjena te se smanjuje nutritivna vrijednost same namirnice, dolazi do gubitka vitamina i ostalih nutrijenata dok količina minerala ostaje gotovo jednaka količini prije obrade. Studije provedene o utjecaju toplinske obrade na koncentraciju organoklornih spojeva pokazale su značajne smanjenja tih spojeva u konačnom proizvodu (Kartalović i sur., 2020). Procesi koji uključuju toplinsku obradu povećavaju toplinsku razgradnju, hlapljenje, hidrolizu i kemijsku razgradnju (organoklornih) pesticida te na taj način smanjuju razine njihovih ostataka u krajnjem proizvodu (Huan i sur., 2015).

Do smanjenja ostataka pesticida u hrani koje je rezultat toplinske obrade, dolazi zbog promjene sadržaja lipida u namirnicama, tj. dolazi do razgradnje lipida što za posljedicu ima tendenciju

redukcije ostataka organoklornih spojeva u namirnici (Fatin i sur., 2016). Utjecaj toplinske obrade na ostatke pesticida ne ovisi samo o kemijskom sastavu pojedine namirnice nego i o procesu pripreme (Muresan i sur., 2015). Istraživanje je pokazalo kako su toplinski procesi pripreme hrane u kućanstvu (prženje, pečenje, pirjanje) više utjecale na smanjenje ostataka organoklornih pesticida u mesu nego što su procesi korišteni u industrijskoj preradi hrane kao što su pasterizacija te hladno i toplo dimljenje mesa (Muresan i sur., 2015). Prilikom procesa pripreme mesa, dio masti prelazi tijekom kuhanja ili pirjanja u vodenu masu, ili se uklanja topljenjem u postupcima prerade kao što su pasterizacija, prženje, dimljenje.

U istraživanju u kojem se proučavao utjecaj raznih toplinskih procesa na količinu pesticida u svinjetini zabilježena je mjerljiva koncentracija organoklornih pesticida i prije i nakon toplinske obrade. Proučavani pesticidi su heptaklor, aldrin, endosulfan I, endosulfan II, DDT, DDE, DDD, dieldrin, metoksiklor, klordan, heptaklor epoksid te endrin sulfat. Toplo dimljenje namirnice i pasterizacija kao kombinirani procesi rezultirali su 16% smanjenjem početne koncentracije pesticida. Pečenje i prženje su također smanjili početne koncentracije pesticida za 16%. Dinstanje i kuhanje pod tlakom su imali najbolje učinke - reducirali su ostatke pesticida za čak 87-92% (Muresan i sur., 2015).

Istraživanje provedeno na 75 uzoraka ovčjeg mesa pokazalo je utjecaj toplinske obrade na redukciju ostataka HCB-a. Uspoređena je količina pesticida u sirovom mesu i mesu pripremljenom kuhanjem, pečenjem ili roštiljanjem. Kuhanjem se početni udio heksaklorbenzena smanjio za 18,5%, pečenjem za 17,9% te roštiljanjem 17,7% (Conchello i sur., 1993).

U studiji provedenoj 2009. godine u Bangladešu, analizirano je 20 uzoraka 5 različitih vrsta ribe te je ispitana količina organoklornih pesticida DDT-a i heptaklora prije i nakon toplinske obrade (Bhuiyan i sur., 2009). Kod lososa je količina DDT-a prije kuhanja iznosila 737,2 ppb, dok je nakon kuhanja iznosila 135,5 ppb, dok je količina heptaklora prije kuhanja iznosila 4,8 ppb, a nakon 1,3 ppb. Kozice su prije kuhanja sadržavale 44,8 ppb heptaklora, a nakon kuhanja 16,9 ppb te 12,6 ppb DDT-a prije toplinske obrade, a nakon kuhanja 5,1 ppb (Bhuiyan i sur., 2009).

Dimljenje je tradicionalna metoda konzerviranja hrane i koristi se širom svijeta, a u svrhu produljenja roka trajnosti proizvoda, ali se njime i mijenjaju senzorska svojstva gotovih proizvoda (Kartalović i sur., 2020). U studiji provedenoj u Novom Sadu ispitano je utječe li dimljenje pancete i buđole, bilo tradicionalnim ili industrijskim postupkom, na smanjenje

organoklornih pesticida (HCH, HCB, DDT, lindan, endosulfan i dr.). Zaključeno je da dimljenjem ne dolazi do značajne redukcije ovih spojeva (Kartalović i sur., 2020).

Sušenje je jedan od najstarije poznatih procesa pripreme namirnica, vrlo je jednostavna metoda koja se provodi obično na suncu, u pećnici ili sušari. Dokazano je da sušenje namirnica značajno smanjuje količina pesticida (Kaushik i sur., 2009). Kemijska i fizikalna svojstva pesticida nemaju nikakvog utjecaja na redukciju istih prilikom sušenja u pećnici, te je glavni čimbenik redukcije ovim postupkom toplinska degradacija (Ozbey i sur., 2017). U jednoj studiji su ispitani učinci sušenja na količinu ostataka devet različitih vrsta pesticida u čili papričicama te je utvrđeno da je proces sušenja smanjio ostatke pesticida za 37 do 49% (Noh i sur., 2015). Bamija je povrće koje se konzumira u velikim količinama u Pakistanu, stoga je u jednoj studiji ispitan učinak sušenja na suncu na količinu ostataka endosulfana u bamiji te je zabilježena redukcija endosulfana za 10,7% (Sheikh i sur., 2012). U drugoj studiji promatrano je kako sušenje na suncu utječe na količinu endosulfana u uzorcima luka tijekom tri dana. Nakon procesa sušenja zabilježena je količina endosulfana manja za 54,15%. Uspješna redukcija pesticida pripisuje se toplini, ali i fotodegradaciji uzrokovanoj ultraljubičastim zračenjem (Sheikh i sur., 2015).

U studiji koja je proučavala učinak konzerviranja rajčica na sadržaj ostataka organoklornih pesticida (HCB, lindan, dieldrin, DDT) zapaženo je smanjenje ostataka pesticida uslijed toplinske obrade na 100 °C u trajanju od 30 min. Redukcija količine tih spojeva iznosila je od 30,7 do 45,4% (Abou-Arab, 1999).

Riblje ulje je u uvršteno u ljudsku prehranu prvenstveno zbog toga što sadrži omega-3 masne kiseline. Komercijalno dostupno riblje ulje može biti kontaminirano organoklornim pesticidima. Ulje tijekom proizvodnje se rafinira kako bi se uklonile slobodne masne kiseline, tragovi metala, produkti oksidacije itd. U studiji provedenoj u Danskoj ispitano je može li rafinacija tijekom proizvodnje smanjiti količinu organoklornih pesticida u ulju. Uzorci ribe prikupljeni su u Sjevernom moru, ulje je ekstrahirano i podvrgnuto procesu proizvodnje. U sirovom ulju pronađeni su organoklorni pesticidi HCH, lindan, dieldrin, DDD, DDE, DDT (Hilbert i sur., 1998). Prva i druga faza obrade ulja, neutralizacija i izbjeljivanje, nisu imali nikakvog učinka na smanjenje organoklornih pesticida. Treći korak, deodorizacija ulja, pokazala je značajan utjecaj na smanjenje pesticida, posebno za vrlo hlapljive pesticide kao što su lindan i HCH dok je za manje hlapljive spojeve dieldrin, DDT, DDD, koncentracija pesticida smanjena za pola u odnosu na koncentraciju u sirovom ribljem ulju (Hilbert i sur., 1998). U Americi je 1968. godine

provedena studija u kojoj je 10 uzoraka jestivih biljnih ulja podvrgnuto raznim procesima kako bi se ustanovilo koji je proces koristan za uklanjanje organoklornih pesticida (endrin, aldrin, dieldrin, heptaklor, DDE) te je ustanovljeno da se endrin može ukloniti iz izbjeljenog ulja tijekom hidrogeniranja adsorpcijom na aktivni ugljen (Smith i sur., 1968). Ruiz Méndez i suradnici (2005) su došli do zaključka da rafinacija maslinovog ulja uklanja ostatke endosulfana ukoliko je temperatura deodorizacije 240°C.

Budući da su organoklorni pesticidi rasprostranjeni diljem svijeta, dospjeli su i u izvore pitke vode. U studiji provedenoj u Iranu tijekom mjesec dana prikupljani su uzorci vode te se pratila kontaminacija organoklornim pesticidima. Utvrđene su slijedeće količine pesticida u vodi: HCH 1,4586 ppb, heptaklor 1,6012 ppb, aldrin 0,1823 ppb, dieldrin 0,1833 ppb, endosulfan 0,7075 ppb i metoksiklor 7,7238 ppb (Rad i sur., 2017). Voda je podvrgnuta pročišćavanju i filtraciji, ponovno su izmjerene koncentracije pesticida te je uočena redukcija istih. Količina HCH smanjila se za 52,81%, heptaklora za 19,43%, aldрина za 83,54%, dieldrina za 47,26%, endosulfana za 72,26% te metoksiklora za 42,96%. Najuspješnija redukcija za sve pesticide postiže se kombiniranim postupcima prerade vode kao što su koagulacija, taloženje i filtracija (Rad i sur., 2017). U drugoj studiji provedenoj u Srbiji ispitana je učinkovitost običnog i zrnatog aktivnog ugljena za uklanjanje organoklornih pesticida (HCH, endosulfan, dieldrin, DDT, DDD) iz vode (Ninković i sur., 2010). Proces redukcije pesticida se temeljio na svojstvu adsorpcije na aktivni ugljen, a uspješnost adsorpcije ovisila je o svojstvima ugljena kao i o kemijskim svojstvima pesticida. Rezultati su pokazali kako je adsorpcija na aktivnom ugljenu smanjila količinu pesticida iz vode za 1%. Općenito, tehnologije kojima se mogu ukloniti pesticidi iz vode su filtriranje kroz granulirani ugljen, membranska filtracija, dodavanje ugljena u prahu tijekom brzog miješanja vode, oksidacija mješavinom ozona i vodikovog peroksida (Biela i sur., 2020).

Većina navedenih procesa pripreme hrane (uključujući primarnu preradu namirnica kao što su pranje i guljenje te kuhanje, prženje i pečenje) ima utjecaj na smanjenje količine ostataka organoklornih pesticida. Na smanjenje količine ostataka pesticida utječe topljivosti pesticida u vodi, kemijski sastav pesticida, otpornost pesticida na visoke temperature, kao i o duljina i vrsta procesa pripreme namirnice. Također, svaki od procesa pripreme hrane ima kumulativni učinak - što više procesa pripreme prođe pojedina namirnica, to je najčešće i veća učinkovitost na smanjenje ostataka organoklornih pesticida.

3. ZAKLJUČAK

Organoklorni pesticidi su danas unatoč brojnim zabranama sveprisutni u svijetu, a njihovi ostaci rasprostranjeni su na mjestima gdje nikada nisu bili korišteni. Ovisno o kemijskom sastavu samog spoja mogu se zadržati u okolišu čak do 15 godina. Zbog svojih kemijskih i fizikalnih svojstava imaju sposobnost biomagnifikacije i bioakumulacije u živim organizmima. Bioakumulaciju organoklornih pesticida omogućuje svojstvo lipofilnosti, tj. ti spojevi se nakupljaju pretežno u masnom tkivu živih bića. Svojstvo biomagnifikacije očituje se kroz hranidbeni lanac u kojem se određeni pesticid nakuplja od plijena do predatora što uzrokuje veće koncentracije tog pesticida kod grabežljivaca koji se nalaze na vrhu hranidbenog lanca. Dugotrajno nakupljanje istih može uzrokovati različite poremećaje u ljudskom tijelu uključujući visoki krvni tlak, kardiovaskularne bolesti, hormonski disbalans, neurotoksične bolesti i karcinom.

Ostaci organoklornih pesticida pronađeni su u gotovo svim namirnicama kao što su svježe voće i povrće, meso, riba, ulja i masti, mlijeko i mliječni proizvodi, žitarice i dr.

Za zdravlje živih organizama i ljudi potrebno je svesti unos ostataka tih spojeva na najnižu moguću koncentraciju. Procesi prerade hrane produljuju rok trajanja same namirnice, mijenjaju kemijski sastav hrane te čine hranu sigurnijom za ljudsku upotrebu. Raznim procesima pripreme (uključujući primarnu preradu namirnica kao što su pranje i guljenje te kuhanje, prženje i pečenje) hrane može se utjecati na količinu ostataka organoklornih pesticida u namirnicama. Svaki od tih procesa najčešće smanjuje količinu ostataka organoklornih pesticida ovisno o njihovoj topljivosti u vodi, kemijskom sastavu, otpornosti na visoke temperature, kao i o duljini trajanja i samoj vrsti procesa pripreme. Također, svaki od procesa pripreme ima kumulativni učinak - što više procesa pripreme prođe namirnica, najčešće dolazi i do veće učinkovitosti pri smanjenju ostataka organoklornih pesticida.

4. POPIS LITERATURE

Abou-Arab A. A. K. (1997) Effect of Ras cheese manufacturing on the stability of DDT and its metabolites. *Food Chemistry* **59** (1): 115–119.

Abou-Arab A. A. K. (1999) Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chemistry* **65** (4): 509 – 514.

Abou-Arab A. A. K. (2002) Degradation of organochlorine pesticides by meat starter in liquid media and fermented sausage. *Food and Chemical Toxicology* **40** (1): 33–41.

Ahmed A., Randhawa M. A., Yusuf M J., Khalid N. (2011) Effect of processing on pesticide residues in food crops- a review. *Journal of agricultural research* **49** (3): 379-389.

Ahmed G., Anawar H. M., Takuwa D. T., Chibua I. T., Singh G. S., Sichilongo G. S. K. (2015) Environmental assessment of fate, transport and persistent behavior of dichlorodiphenyltrichloroethane and hexachlorocyclohexanes in land and water ecosystems. *International Journal of Environmental Science and Technology* **12**: 2741–2756.

Aksoy A., Dervisoglu M., Guvenc D., Gul O., Yazici F., Atmaca E. (2012) Levels of organochlorine pesticide residues in butter samples collected from the Black sea region of Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **90**: 110–115.

Alabdulkarim B., Bakeet Z. A. N., Arzoo S. (2012) Role of some functional lipids in preventing diseases and promoting health. *Journal of King Saud University - Science* **24** (4): 319–329.

Alava J. J., Gobas F. A. P. C. (2012) Assessing biomagnification and trophic transport of persistent organic pollutants in the food chain of the Galapagos Sea Lion (*Zalophus wollebaeki*). Conservation and Management Implications. U: New Approaches to the Study of Marine Mammals [online] (Romero, A., Keith, E. O., ured.), IntechOpen Limited, London, <<https://www.intechopen.com/books/new-approaches-to-the-study-of-marine-mammals/assessing-biomagnification-and-trophic-transport-of-persistent-organic-pollutants-in-the-food-chain>>. Pristupljeno 25. kolovoza 2020.

Arif A. M., Javed I., Ayaz M., Abdullah M., Imran M., Rashid A., Shahbaz M., Gondal T. A., Qaisarani T. B., Iqbal Z., Salehi B., Sharifi-Rad J., Martins N. (2020) Organochlorine pesticide

residues in raw milk samples collected from dairy farms and urban areas of Lahore district, Pakistan. *Association of Food Scientists & Technologists* [online] **40**, e12729. Wiley Online Library, <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfs.12729>>. Pristupljeno 3. rujna 2020.

Arnot J. A., Gobas F. A. P. C. (2006) A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews* **14**: 257 – 297.

Awasthi K. R., Awasthi M. S. (2019) Health and environmental effects of organochlorine pesticides in developing countries. *Open Access Journal of Environmental and Soil Sciences* **2**: 206-208.

Azam S. M. R., Maa H., Xua B., Devic S., Siddiqued M. A., Stanleye S. L., Bhandarif B., Zhua J. (2020) Efficacy of ultrasound treatment in the and removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review. *Trends in Food Science & Technology* **97**: 417 – 432.

Bajpai A., Shukla P., Dixit B. S., Banerji R. (2007) Concentrations of organochlorine insecticides in edible oils from different regions of India. *Chemosphere* **67** (7): 1403–1407.

Bajwa U., Sandhu K. S. (2011) Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *Journal of Food Science and Technology* **51** (2): 201 – 220.

Bempah C. K., Buah-Kwofie A., Enimil E., Blewu B., Agyei-Martey G. (2012) Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in Greater Accra Region of Ghana. *Food Control* **25**: 537-542.

Bhuiyan M. N. H., Bhuiyan H. R., Ahmed K., Dawlatana M., Haque K. M. F., Rahim M., Bhuiyan M. N. I. (2009) Organochlorine insecticides (DDT and heptachlor) in dry fish: traditional washing and cooking effect on dietary intake. *Bangladesh Journal of Pharmacology* **4**: 46-50.

Biela R., SÍblova D., Gottwald M. (2020) Use of adsorption for pesticides removal from drinking water sources. *Earth and Environmental Science* **444** <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/444/1/012003/pdf>>. Pristupljeno 12. rujna 2020.

Chiou C. T., Sheng G. Y., Manes M. (2001) A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. *Environmental Science & Technology* **35**: 1437–1444.

Conchello M. P., Herrera A., Arino A., Lazaro R., Perez-Arquillue C. (1993) Effect of grilling, roasting, and cooking on the natural hexachlorobenzene content of ovine meat. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **50** (6): 828-833.

Ding Y., Wu Z., Zhang R., Yu K., Wang Y., Zou Q., Zeng W., Han M. (2019) Organochlorines in fish from the coastal coral reefs of Weizhou Island, south China sea: levels, sources, and bioaccumulation. *Chemosphere* **232**: 1-8.

Do Carmo S. N., Mendes L. D., Corazza G., Comelli H., Merib J., Carasek E. (2020) Determination of pesticides of different chemical classes in drinking water of the state of Santa Catarina (Brazil) using solid-phase microextraction coupled to chromatographic determinations. *Environmental Science and Pollution Research* (objavljeno online 1. kolovoza 2020.). doi: 10.1007/s11356-020-10287-0.

Duan J., Cheng Z., Bi J., Xu Y. (2018) Residue behavior of organochlorine pesticides during the production process of yogurt and cheese. *Food Chemistry* **245**: 119 – 124.

Elkins E. R. (1989) Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. *Journal - Association of Official Analytical Chemists* **72**: 533-35.

El-Shinawy S. H., Solimana A. M., Sdeekb F. A., Moustafa H. M. (2017) Organochlorine pesticides residues in butter, olive oils and corn oils. *Journal of Veterinary Medical Research* **4**: 48 – 60.

Erhirhie E. O., Ihekwereme C. P., Ilodigwe E. E. (2018) Advances in acute toxicity testing: strengths, weaknesses and regulatory acceptance. *Interdisciplinary Toxicology* **11** (1):5 – 12.

Fatin S. H., Kamel E. A., Gaafar-Rehab A. M., Shaheen A. A. (2016) Effect of grilling on pesticides residues in *O. niloticus* muscles. *Benha Veterinary Medical Journal* **30**: 348 – 357.

Freedman B. (2018) Pesticides. U: Environmental Science: a Canadian Perspective, 6. izd. [online] (Freedman, B., ured.), Dalhousie University Libraries Digital Editions,

<<https://ecampusontario.pressbooks.pub/environmentalscience/chapter/chapter-22-pesticides/>>. Pristupljeno 08. rujna 2020.

Gant D. B., Eldefrawi M. E., Eldefrawi A. T. (1987) Cyclodiene insecticides inhibit GABA receptor-regulated chloride transport. *Toxicology and Applied Pharmacology* **88**: 313-321.

Genuis S., Lane J., Birkholz D. (2016) Human elimination of organochlorine pesticides: blood, urine, and sweat study. *BioMed Research International* **2016**: 1624643.

Gupta A. (2006) Pesticide residue in food commodities: Advances in Analysis, Evaluation, and Management, With Particular Reference to India [online], Agrobios (India), Jodhpur, <https://content.kopykitab.com/ebooks/2016/05/7060/sample/sample_7060.pdf>.

Pristupljeno 20. kolovoza 2020.

Hilbert G., Lillemark L., Balchen S., Højskov C. S. (1998) Reduction of organochlorine contaminants from fish oil during refining. *Chemosphere* **37** (7): 1241–1252.

Holland P. T., Hamilton D., Ohlin B., Skidmore M. W. (1994) Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. IUPAC Reports on Pesticides (31). *Pure and Applied Chemistry* **66** (2): 335–356.

Hop H., Borgå K., Gabrielsen G. W., Kleivane L., Skaare J. U. (2002) Food web magnification of persistent organic pollutants in poikilotherms and homeotherms from the Barents Sea. *Environmental Science and Technology* **36**: 2589 – 2597.

Houde M., Martin J. W., Letcher R. M., Solomon K. R., Muir D. C. G. (2006) Biological assessment and biomagnification of polyfluoroalkyl acids (PFAAs) in aquatic ecosystems: an updated review. *Environmental Science and Technology* **45** (19): 7962 – 7973.

Huan Z., Xu Z., Jiang W., Chen Z., Luo J. (2015) Effect of chinese traditional cooking on eight pesticides residue during cowpea processing. *Food Chemistry* **170**: 118 – 122.

Jayaraj R., Megha P., Sreedev P. (2016) Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology* **9**: 90 – 100.

Jidauna S. B., Edziyie R., Campion B. B. (2020) Spatio-temporal distribution of organochlorine pesticide residues in water and sediments of tropical reservoirs: a case study of Bui Reservoir, Ghana. *African Journal of Aquatic Science* **2020**: 1 – 10.

Kartalović B., Mastanjević K., Novakov N., Vranešević J., Ljubojević Pelić D., Puljić L., Habschied K. (2020) Organochlorine pesticides and PCBs in traditionally and industrially smoked pork meat products from Bosnia and Herzegovina. *Foods* **9**: 97.

Kaushik P., Kaushik G. (2007) An assessment of structure and toxicity correlation in organochlorine pesticides. *Journal of Hazardous Materials* **143**: 102 – 111.

Kaushik G., Satya S., Naik S. N. (2009) Food processing a tool to pesticide residue dissipation – a review. *Food Research International* **42**: 26 – 40.

Kim K. H., Kabir E., Jahan S. A. (2017) Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment* **575**: 525 – 535.

Kumari B., Madan V. K., Kumar R., Kathpal T. S. (2002) Monitoring of seasonal vegetables for pesticide residues. *Environmental Monitoring and Assessment* **74** (3): 263–270.

Lallas P. L. (2012) The Stockholm convention on persistent organic pollutants. *The American Journal of International Law* **95**: 692 – 708.

Langlois B. E., Liska B. J., Hill D. L. (1964) The effects of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue. DDT and lindane. *Journal of Milk and Food Technology* **27** (9): 264–267.

Ledford R. A., Chen J. H. (1969) Degradation of DDT and DDE by cheese microorganisms. *Journal Food Science* **34**: 386 – 388.

Letta B. D., Attah L. E. (2013) Residue levels of organochlorine pesticides in cattle meat and organs slaughtered in selected towns in West Shoa Zone, Ethiopia. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* **48** (1): 23 – 32.

- Li C. F., Bradley R. L., Schultz L. H. (1970) Fate of organochlorine pesticides during processing of milk into dairy products. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* **53** (1): 127–139.
- Mahugija J. A. M., Kayombo A., Peter R. (2017) Pesticide residues in raw and processed maize grains and flour from selected areas in Dar es Salaam and Ruvuma, Tanzania. *Chemosphere* **185**: 137 – 144.
- Mansouri A., Cregut M., Abbes C., Durand M. J., Landoulsi A., Thouand G. (2016) The environmental issues of DDT pollution and bioremediation: a multidisciplinary review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **181** (1): 309–339.
- Meeker J. D., Altshul L., Hauser R. (2007) Serum PCBs, *p,p'*-DDE and HCB predict thyroid hormone levels in men. *Environmental Research* **104**: 296–304.
- Mekonen S., Ambelu A., Spanoghe P. (2019) Reduction of pesticide residues from teff (*Eragrostis tef*) flour spiked with selected pesticides using household food processing steps. *Heliyon* **5** (5): e01740.
- Mrema E. J., Rubino F. M., Brambilla G., Moretto A., Tsatsakis A. M., Colosio C. (2013) Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology* **307**: 74–88.
- Muresan C., Covaci A., Socaci S., Suharoschi R., Tofana M., Muste S., Pop A. (2015) Influence of meat processing on the content of organochlorine pesticides. *Journal of Food Processing and Technology* **6**: 517.
- Naseri K., Miri M., Zeinali M., Zeinali T. (2019) Evaluation of organochlorine pesticide (OCP) residues in meat and edible organs, Iran. *Environmental Science and Pollution Research* **26**: 30980 – 30987.
- Nath G., Agnihotri S. (1984) Removal of endosulfan from bitter gourds by home processing. *Pesticides* **18** (8): 13 – 15.
- Nath B. S., Unnikrishnan V., Bhavadasan M. K., Chitra P. S., Murthy M. K. R. (1997) Effect of processing on some organochlorine pesticide contents of milk and milk products. *Indian Journal of Dairy and Biosciences* **8**: 6 – 9.

Nfon E., Cousins I. T., Broman, D. (2008) Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea. *Science of the Total Environment* **397** (1-3): 190 – 204.

Nicolopoulou-Stamati P., Maipas S., Kotampasi C., Stamatis P., Hens L. (2016) Chemical pesticides and human health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. *Frontiers in Public Health* **4**.

Ninković M. B., Petrović R. D., Laušević M.D. (2010) Removal of organochlorine pesticides from water using virgin and regenerated granular activated carbon. *Journal of the Serbian Chemical Society* **75** (4): 565-573.

Noh H. H., Kim D. K., Lee E. Y., Chang M. I., Im M. H., Lee Y. D., Kyung K. S. (2015) Effects of oven drying on pesticide residues in field-grown chili peppers. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry* **58**: 97 – 104.

Ozbey A., Karagoz S., Cingoz A. (2017) Effect of drying process on pesticide residues in grapes. *GIDA - The Journal of Food* **42** (2): 204 – 209.

Patočka J., Wu Q., França C. C. T., Ramalho T. C., Pitah R., Kučab K. (2016) Clinical aspects of the poisoning by the pesticide endosulfan. *Quimica Nova* **39**: 987 – 994.

Raatz S., Silverstein J., Jahns L., Picklo M. (2013) Issues of fish consumption for cardiovascular disease risk reduction. *Nutrients* **5** (4): 1081 – 1097.

Rad M. H. R., Nazari Z., Behfar A., Reissi G., Amirpoor R., Dadfar A., Majd S. S. (2017) Effect of water treatment process on organochlorine pesticide residue levels in Ahvaz water treatment plant 2. *Ukrainian Journal of Ecology* **7** (4): 349-352.

Rasmussen J. B., Rowan D. R. S., Lean D. R. S., Carey J. H. (1990) Food chain structure in Ontario lakes determines PCB levels in lake trout (*Salvelinus namaycush*) and other pelagic fish. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **47**: 2030–2038.

Regueiro J., López-Fernández O., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J. (2014) A review on the fermentation of foods and the residues of pesticides - biotransformation of pesticides and effects on fermentation and food quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **55** (6): 839 – 863.

Ruiz Méndez M. V., Pérez De La Rosa I., Jiménez Márquez A., Uceda Ojeda M. (2005) Elimination of pesticides in olive oil by refining using bleaching and deodorization. *Food Additives and Contaminants* **22** (1): 23–30.

Seung-Kyu K. (2020) Trophic transfer of organochlorine pesticides through food-chain in coastal marine ecosystem. *Environmental Engineering Research* **25** (1): 43 – 51.

Sharma J., Satya S., Kumar V., Tewary D. K. (2005) Dissipation of pesticides during bread-making. *Chemical Health and Safety* **12** (1): 17–22.

Sharma A., Sharma P., Sharma P., Joshi S. C. (2015) A review on organochlorine pesticides and reproductive toxicity in males. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* **6** (8): 3123 – 3138.

Sheikh S. A., Nizamani S. F., Jamali A. A., Panhwar A. A., Channa M. J., Mirani B. N. (2012) Removal of pesticide residues from okra vegetable through traditional processing. *Journal of Basic & Applied Sciences* **8**: 79-84.

Sheikh S. A., Panhwar A. A., Khaskheli S. G., Soomro A. H., Khan S. (2015) Methods for removal of pesticide residues in onion. *International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences* **4** (12): 6668-6681.

Skarphedinsdottir H., Gunnarsson K., Gudmundsson G. A., Nfon E. (2009) Bioaccumulation and biomagnification of organochlorines in a marine food web at a pristine site in Iceland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **58** (3): 800 – 809.

Smith K. J., Polen P. B., de Vries D. M., Coon F. B. (1968) Removal of chlorinated pesticides from crude vegetable oils by simulated commercial processing procedures. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **45** (12): 866–869.

Sohail E., Waseem A., Chae W. L., Jong J. L., Imtiaz H. (2004) Endocrine disrupting pesticides: A leading cause of cancer among rural people in Pakistan. *Experimental Oncology* **26** (2): 98–105.

Soliman K. (2001) Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation. *Food and Chemical Toxicology* **39** (8): 887–891.

Tang Z., Yang Z., Shen Z. (2008) Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Environmental Monitoring and Assessment* **137**: 427.

To-Figueras J., Sala M., Otero R., Barrot C., Santiago-Silva M., Rodamilans M., Herrero C., Grimalt J., Sunyer J. (1997) Metabolism of hexachlorobenzene in humans: association between serum levels and urinary metabolites in a highly exposed population. *Environmental Health Perspectives* **105** (1): 78 – 83.

Urso R., Bardi P., Giorgi G. (2002) A short introduction to pharmacokinetics. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences* **6**: 33 – 44.

Vasconcelos Rêgo I. C., dos Santos G. N. V., Simões Ribeiro J., Bessa Lopes R., dos Santos S. B., de Sousa A., de Alcântara Mendes R., Fernandes Taketomi A. T., Vasconcelos A. A., Taube P. S. (2019) Organochlorine pesticides residues in commercial milk: a systematic review. *Acta Agronómica* **68** (2): 99 – 107.

WHO (1989) Aldrin and dieldrin. WHO - World Health Organization, Geneva <https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/adrindieldrin.pdf>.

Pristupljeno 10. rujna 2020.

Yim U. H., Hong S. H., Shim W. J., Oh J. R. (2005) Levels of persistent organochlorine contaminants in fish from Korea and their potential health risk. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **48**: 358 – 366.

Zohair A., Salim A. B., Soyibo A. A., Beck A. J. (2006) Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. *Chemosphere* **63** (4): 541–553.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Iva Majić