

Koncentracije teških metala i elemenata u različitim vrstama meda iz Bosne i Hercegovine



S. Tanković*, Vedrana Jelušić, Nina Bilandžić, B. Čalopek, Marija Sedak i J. Ferizbegović

Uvod

Med je prirodno sladak, tekući, viskozni ili kristalizirani proizvod kojeg proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) iz nektara medonosnih biljaka ili sekreta sa živih dijelova biljaka ili iz ekskreta insekata roda *Hemiptera* koji sišu žive dijelove biljaka, a koje pčele sakupljaju, dodaju vlastite specifične tvari, transformiraju i odlažu u stanice saća da sazri (Anonymous, 2009., 2011.). Pored ove definicije med se opisuje i kao prirodni slatki proizvod čija boja, okus, aroma i tekstura ovise o cvjetnom nektaru iz kojeg je dobiven te se koristi kao sastojak za mnoge vrste prehrambenih proizvoda (Rashed i Sultan, 2004.). Bez obzira koju od definicija koristili sve se svodi na to da glavnu ulogu u proizvodnji meda imaju pčela i cvjetni nektar iz biljaka. Boja meda varira od skoro bezbojne do tamno smeđe, kao i okus i aroma koji variraju u ovisnosti od kojeg cvjetnog nektara je dobiven (mješavine cvijeća, bagrema, kadulje, kestena) (Anonymous, 2009., 2011.). Međutim, između pčele i cvjetnog nektara nalazi

se okoliš (atmosfera, voda, zrak i tlo), tj. čimbenici koji utječu na sastav meda. Med sadrži uglavnom razne vrste šećera, najviše glukozu i fruktozu (65%), vodu (18%) i nizak sadržaj bjelančevina (Silva i sur., 2009.), kao i druge sastojke kao što su: fenolne kiseline i flavonide, slobodne aminokiseline, organske kiseline, vitamine i minerale.

Bez obzira na relativno niski postotak minerala (0,04-0,2%) u medu, njihova uloga u metaboličkim procesima u ljudskom organizmu je velika. Iz tog razloga sve više se u suvremenoj medicini med koristi u terapiji različitih bolesti kao što su liječenje opekline, gastrointestinalne smetnje, astma, infekcije rana i ulkusa kože (Al-Mamary i sur., 2002., Orhan i sur., 2003.). Osim za zdravlje ljudi bitnih makro i mikro elemenata, u medu mogu biti prisutni i toksični elementi zbog ispaše pčela u područjima s rudarskim i industrijskim aktivnostima ili u blizini autocesta (Gajek i sur., 1987., Toporcák i sur., 1992.).

Dr. sc. Sanin TANKOVIĆ*, dr. med. vet., Vedrana JELUŠIĆ, dr. med. vet., Veterinarski ured Bosne i Hercegovine, Sarajevo, Bosna i Hercegovina; dr. sc. Nina BILANDŽIĆ, dipl. ing. biotehnol., znanstvena savjetnica, Bruno ČALOPEK, dipl. ing. prehr. tehnol., Marija SEDAK, dipl. ing. prehr. tehnol., Hrvatski veterinarski institut, Zagreb, Hrvatska; dr. sc. Jasmin FERIZBEGOVIĆ, dr. med. vet., redoviti profesor, direktor, Veterinarska stanica Bukinje, Tuzla, Bosna i Hercegovina

Prema tome, kako med nastaje procesom bioakumulacije radom pčela tijekom hranidbe, odnosno njihovog kontakta s okolišem (atmosfera, voda, zrak, tlo, cvjetni nektar) (Yarsan i sur., 2007., Chua i sur., 2012.), analiza meda iz nekog područja može dati važne informacije o njegovu geografskom podrijetlu, odnosno okolišu tog područja. Svrha ovog rada je ispitivanje različitih vrsta monocvjetnih medova, odnosno bagrema (*Robinia pseudoacacia* L.), kestena (*Castanea sativa* Mill.) i kadulje (*Salvia officinalis*) te multicvjetnih, šumskog i cvjetnog, na sadržaj toksičnih metala: arsen (As), kadmij (Cd), olovo (Pb) i barij (Ba); makro elemenata: natrij (Na), magnezij (Mg), kalij (K) i kalcij (Ca); mikro elemenata: krom (Cr), mangan (Mn), željezo (Fe), kobalt (Co), bakar (Cu), cink (Zn), selen (Se), molibden (Mo), vanadij (V), nikl (Ni), srebro (Ag) i aluminij (Al). Koncentracije elemenata su određene primjenom tehnike induktivno spregnute plazme s masenom detekcijom (ICP-MS) te su upoređene sa sličnim istraživanjima provedenim u Republici Hrvatskoj i nekim drugim zemljama.

Materijali i metode

Ukupno je uzeto 24 uzorka meda s područja općina Kostajnica, Kozarska Dubica, Petrovo, Doboj, Modriča, Stolac, Odžak, Kozluk, Zvornik, Sokolac, Ljubuški, Foča, Sapna i Grude u Bosni i Hercegovini. Vrste meda su: kesten (n=7), bagrem (n=6), kadulja (n=4), šumski (n=3) i cvjetni (n=4). Uzorci su uzorkovani u količini od 100 g te pohranjeni u staklenim posudama. Čuvani su na temperaturi od 4-8 °C do analize.

Kemikalije i standardi

U postupcima pripreme uzoraka i standarada korištena je kiselina HNO₃ nabavljena od Merck (Darmstadt, Njemačka). U analizama je korištena ultračista voda (18,2 MΩ/cm) dobivena

sustavom Mill Q Advantage 10V (Merck Millipore Corporation, Darmstadt, Njemačka). Za kalibraciju instrumenta korišten je certificirani standard koji se sastoji od Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, V i Zn koncentracija 10 mg/L (Environmental Calibration Standard, Agilent Technologies, SAD). Radni su standardi za kalibracijsku krivulju pripremani razrijeđivanjem certificiranog standarda s 5% konc. HNO₃. Kao interni standard za ICP-MS koristio se certificirani standard koji se sastoji od Bi, In i Sc koncentracije 20 mg/L (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA, SAD).

Instrumenti

U svrhu digestije uzoraka meda primijenjena je mikrovalna pećnica Multiwave 3000 (Anton Paar, Njemačka). Koncentracije elemenata mjerene su primjenom instrumenta induktivno spregnute plazme s masenim detektorom model Agilent 7900 ICP-MS (Agilent, SAD). Uvjeti rada instrumenta ICP-MS prikazani su u Tabeli 1.

Priprema uzoraka

Uzorci se meda (0,5 g) važu u teflonske posudice te se doda 3 mL H₂O i 2,5 mL HNO₃ (65%). Zatim se provodi mokro spaljivanje u mikrovalnoj pećnici provođenjem digestije u tri koraka: prvi korak snage 500 W 1 minutu te zadržavanje 1,5 minute, drugi korak na 1000 W 5 minuta te zadržavanje 15 minuta te treći korak 1200 W 5 minuta i zadržavanje 25 minuta. Bistra otopina kvantitativno se prenosi u odmjerne tikvice od 50 mL i dopuni do oznake ultra čistom vodom. Isti postupak koristi se za slijepu probu, ali bez uzorka.

Kvantitativna analiza provedena je pomoću metode kalibracijske krivulje. Kalibracijske krivulje za svaki element su se sastojale od najmanje pet koncentracija standarda. Granice detekcije (LOD) elemenata su izračunate kao tri puta

Tabela 1. Instrumentalni uvjeti rada za ICP-MS.

Spektrometar:	Agilent Technology 7900		
Način unosa uzorka:	PeriPump		
Tip raspršivača:	MicroMist		
Sučelje:	Pt-konovi		
RF snaga:	1550 W		
Brzina protoka Ar (L/min)			
Plazma:	15		
Sporedni protok:	0,9		
Raspršivač:	0,1 rps		
Brzina protoka He:	0,03 mL/min		
Model ionskih leća:	x-leće		
Voltaža leća:	10,7 V		
Omega bias:	-90 V		
Omega leća:	10,2 V		
Akvizijski način rada:	Spectrum		
Uzorak pika:	1 point		
Replike:	3		
Integriranje/replike:	100		
Brzina unosa uzorka:	0,3 rps		
Način rada	Bez plina	He	HEHe
Plazma mod	Opća namjena	Opća namjena	Opća namjena
Vrijeme stabilizacije (sec)	0	5	5
Vrijeme integracije / masi (sec)	0,1	0,5	1
Izotopi:			
Bez plina:	Al ²⁹ , As ⁷⁵ , Ag ¹⁰⁷ , Ba ¹³⁷ , Pb ²⁰⁸ , Th ²³² , U ²³⁸		
He mode:	V ⁵¹ , Cr ⁵² , Ni ⁶⁰ , Cd ¹¹¹		
Interni Standardi:	Bi, In, Sc		

standardna devijacija 10 uzastopnih mjerenja slijepe probe, pomnožene s faktorom razrjeđivanja koji se koristi za pripremu uzorka. LOD vrijednosti elementata su (mg/kg): Ag 0,001, Al 0,001, As 0,001, Ba 0,005, Ca 0,50, Cd 0,001, Co 0,001, Cr 0,001, Cu 0,001, Fe 0,005, K 0,20, Mg 0,005, Mn 0,001, Mo 0,001, Na 0,50, Ni 0,005, Pb 0,001, Se 0,005, V 0,005, Zn 0,01.

Statistička analiza

Rezultati koncentracija elemenata obrađeni su statističkim programom

Statistica® 10 (StatSoft® Inc., SAD). Koncentracije elemenata izražene su kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD).

Rezultati i rasprava

Teški metali su prirodni elementi koji imaju veliku atomsku težinu i gustoću najmanje 5 puta veću od vode. Njihova višestruka primjena u industriji, poljoprivredi, medicini i tehnologiji dovela je do široke rasprostranjenosti u okruženju, ali i podizanja svijesti

zbog njihovih mogućih štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i okoliš. Njihova toksičnost (As, Cd, Pb) ovisi od nekoliko čimbenika, uključujući dozu, put izlaganja, i kemijskih vrsta, kao i dob, spol, genetiku i nutritivni status izloženih pojedinaca. Zbog svog visokog stupnja toksičnosti As, Cd i Pb su rangirani među prioritetne metale od interesa za ljudsko zdravlje (Tchounwou i sur., 2012.).

Arsen je sveprisutan element koji je otkriven u niskim koncentracijama u gotovo svim oblicima životne sredine. Zagađenje životne sredine As nastaje kao posljedica prirodnih pojava kao što su vulkanske erupcije i erozije tla te antropogene aktivnosti. Izloženost As se javlja oralnim putem (ingestija), inhalacijom, dermalnim kontaktom (ATSDR, 2000.). Kontaminacija As može izazvati brojne štetne učinke na ljudsko zdravlje, kao što su gastrointestinalne smetnje, poremećaji kardiovaskularnog i središnjeg živčanog sustava. Nekoliko epidemioloških studija su pokazale da postoji velika povezanost između izloženosti As i povećanog rizika od kancerogenih oboljenja. Arsen utječe na gotovo sve sustave u organizmu, uključujući kardiovaskularni, gastrointestinalni, respiratorni, urinarni te središnji živčani sustav (Tchounwou i sur., 2003.).

Koncentracije elemenata u pet vrsta meda prikazani su u Tabeli 2. Najviša koncentracija As je određena u medu kestena (4,25 µg/kg). Redoslijed srednjih vrijednosti koncentracija je (µg/kg): kesten (1,23) > cvjetni med (1,11) > kadulja (1,01) > bagrem (0,91) > šumski med (0,83). Srednje koncentracije As u ovome istraživanju (0,83-1,23 µg/kg) su značajno niže u odnosu na istraživanja provedena u Italiji (5,22-6,15 µg/kg; Pisani i sur., 2008.), Mađarskoj (7,86-22,8 µg/kg; Czipa i sur., 2015.), Novom Zelandu (40-170 µg/kg; Vanhanen i sur., 2011.) te u Republici Hrvatskoj (24,1-276,1; Bilandžić i sur., 2014.). Međutim, u nedavnom istraživanju u Hrvatskoj provedenom u Dubrovačkoj županiji utvrđene su približno slične

vrijednosti ovom istraživanju (1,29-4,02 µg/kg; Bilandžić i sur., 2015.).

Kadmij je široko rasprostranjen u zemljinoj kori u prosječnoj koncentraciji od oko 0,1 mg/kg (IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP, 1987.). Vrlo često se koristi u industriji za proizvodnju legura i baterija (Wilson, 1988.). Akutna trovanja Cd mogu izazvati erozije gastrointestinalnog trakta, oštećenja pluća, jetra i bubrega pa čak i komu (Baselt i sur., 1995., Elinder i sur., 1996.). Spojevi Cd su klasificirani kao kancerogeni za zdravlje ljudi (IARC, 1993.). U ovome istraživanju Cd je određen u rasponu od 0,013 do 22,9 µg/kg. Najviša koncentracija od 22,9 µg/kg izmjerena je u medu kestena. Nađene koncentracije Cd u multicvjetnim medovima u Bosni i Hercegovini (0,06-6,29 µg/kg) su nešto više u odnosu na istraživanja provedena u Hrvatskoj (1,86 µg/kg; Bilandžić i sur., 2014.) te niže u odnosu na istraživanja provedena u Turskoj (10,9-17,9 µg/kg; Tuzen i Soylak, 2005., Tuzen i sur., 2007.) i Italiji (8-18 µg/kg, Perna i sur., 2014.). Upoređujući nađene koncentracije Cd u monocvjetnim medovima (0,01-22,9 µg/kg) u ovome istraživanju, s istraživanjima provedenim u Mađarskoj (<0,80 i <0,003-2,77 µg/kg; Aytoni i sur., 2007., Czipa i sur., 2015.), Turskoj (0,28-2,37 µg/kg, Silici i sur., 2008.), Novom Zelandu (10-450 µg/kg, Vanhanen i sur., 2011.) i Italiji (1,92-2,34 µg/kg, Pisani i sur., 2008.), uočavamo znatno više koncentracije u Novom Zelandu, dok su u ostalim zemljama približno bile iste.

Olovo je metal prisutan u malim količinama u Zemljinoj kori. Pored navedenog u okoliš dospijeva i kao rezultat njegove široke primjene u industriji, kao što je proizvodnja olovnih akumulatora, metalnih proizvoda, uređaja za zaštitu X-zraka (Gabby, 2003., 2006.). Izlaganje Pb javlja se uglavnom putem udisanja čestica prašine kontaminirane Pb ili aerosol te putem kontaminirane hrane i vode

Tabela 2. Koncentracije elemenata u pet vrsta meda iz Bosne i Hercegovine.

Element (µg/kg)	Bagrem	Cvjetni	Kadulja	Kesten	Šumski
Ag	0,05±0,03	0,015±0,005	0,24±0,27	0,12±0,10	0,06±0,03
Al *	0,26±0,28	0,34±0,09	0,48±0,34	0,47**	2,88±3,75
As	0,91±0,61	1,11±0,72	1,01±0,80	1,23±0,43	0,83±0,54
Ba	529,6±690,63	146,0±244,10	449,1±609,09	51,1±71,26	649,0±817,81
Ca*	100,2±84,88	67,3±52,30	52,5±35,38	84,8±41,68	96,4±82,61
Cd	0,99±0,82	0,39±0,29	0,73±0,57	4,52±8,25	2,40±2,75
Co	2,58±2,44	0,48**	5,02±3,42	12,71±16,61	5,76±3,51
Cu	182,9±95,66	185,3±125,64	493,7±555,48	251,2±382,98	315,5±258,62
Cr	5,14±5,31	0,44±0,26	4,28±3,26	1,10±1,06	3,01±1,58
Fe	488,9±245,98	547,6±406,36	1247,1±307,05	655,9±798,81	366,0±320,84
K*	1501±1589,70	561,7±268,87	627,4±600,78	425,3±474,20	1170±921,01
Mg*	29,9±13,84	17,8±10,83	96,1±69,90	32,6±23,81	25,3±11,54
Mn*	9,43±13,47	1,82±2,37	7,30±12,32	0,545±0,83	12,4±14,18
Mo	3,80±4,07	1,36±1,47	1,46±1,16	2,51±2,63	3,19±1,40
Na*	7,68±3,62	6,96±5,26	7,52±5,03	3,21±3,31	6,38±3,33
Ni	213,8±294,87	26,3±2,54	39,9±38,52	71,6±91,29	102,2±35,97
Pb	17,6**	13,4**	12,8**	10,2±3,37	ND
Se	1,04±0,63	0,79±0,21	1,34±1,34	1,42±1,79	1,15±0,55
V	0,99±0,52	0,46±0,52	7,53±7,10	0,93±1,03	0,78±0,72
Zn*	0,83±0,53	6,94±3,80	1,33±0,67	1,31±1,11	0,35±0,09

ND - nije detektirano

* izraženo u mg/kg

**samo u jednom uzorku detektiran element

(ATSDR, 1992., 1999.). Glavobolja, loša koncentracija i pažnja, razdražljivost, gubitak pamćenja mogu predstavljati rane simptome štetnih učinaka izlaganja Pb zbog negativnog učinka na središnji živčani sustav (ATSDR, 1999., CDC, 2001.). Eksperimentalne studije su pokazale da je Pb potencijalno kancerogen te je prema IARC klasificiran kao vjerojatni kancerogen (IARC, 1987.)

Pb je određeno u pet uzoraka od ukupnih 24 te je ispod granica detekcije u uzorcima šumskog meda. Najviša koncentracija Pb od 17,64 µg/kg određena je u medu bagrema.

Koncentracije Pb u monocvjetnim medovima u ovom istraživanju su niže u odnosu na istraživanja provedena u Mađarskoj (12-99 µg/kg; Aytoni i sur., 2007., Czipa i sur., 2015.), Turskoj (1,51-55,3 µg/kg; Silici i sur., 2008.), Italiji (50,0-64,6 µg/kg; Pisani i sur., 2008.) i Novom Zelandu (3-40 µg/kg; Vanhanen i sur., 2011.). U samo jednom uzorku cvjetnog meda nađena je koncentracija Pb od 13,4 µg/kg (u ostalih 6 uzorka su ispod LOD), što je znatno niže u odnosu s nađene srednje vrijednosti od 289 µg/kg u Italiji (Perna i sur., 2014.) ili na Tenerifima (31,5-46,32 µg/kg; Frias i sur., 2008.), u Turskoj

(10,9-21,2 µg/kg, Tuzen i Soylak, 2005.; 36,7 µg/kg, Silici i sur., 2008.; 106 µg/kg, Tuzen i sur., 2007.) i Hrvatskoj (301,0-560,2 µg/kg, Bilandžić i sur., 2014.).

Koncentracije toksičnih metala (As, Cd i Pb) u uzorcima meda su na zadovoljavajućoj razini u skladu s propisanim maksimalno dopuštenim količinama u Bosni i Hercegovini i Europskoj uniji, odnosno za Pb od 100 µg/kg (Anonymous, 2016.), odnosno na temelju analize rizika i nacionalnih propisa drugih država za As i Cd.

Barij se u prirodi pojavljuje u mnogo različitih spojeva, najčešće kao Ba-sulfat i Ba-karbonat. U okoliš najčešće dospijeva u najvećoj mjeri uslijed industrijskih zagađenja zbog velike primjene u industriji, naročito u naftnoj i plinskoj industriji pri postupcima bušenja blatom (Lim i Schoenung, 2010.). Toksični utjecaji Ba su nizak sadržaj kalija u krvi, srčane aritmije, zatajenje respiratornog sustava, gastrointestinalne disfunkcije, paraliza, trzanje mišića i povišen krvni tlak (Johnson i Vantassell, 1991.). Kronična izloženost može dovesti do oštećenja bubrega, zatajenja respiratornog sustava, razvoja neurodegenerativnih bolesti uključujući i multiplu sklerozu te do smrti (Purdey, 2004.). U ovom istraživanju koncentracije Ba su izmjerene u rasponu 0,55-1924,81 µg/kg te su srednje vrijednosti pojedinih vrsta poredane ovim redoslijedom (µg/kg): šumski (649,0) >bagrem (529,6) >kadulja (449,1) >cvjetni (146,0) >kesten (51,1). U istraživanjima u drugim državama koncentracije su bile: u medu vrijeska iz Republike Hrvatske 133 µg/kg (Bilandžić i sur., 2015.), u Kini 166 µg/kg (Chua i sur., 2012.), u Španjolskoj u medu vrijesa 194-232 µg/kg i medu ružmarina 44-170 µg/kg (Fernandez-Torres i sur., 2005.). Koncentracije nađene u Bosni i Hercegovini su značajno više nego u spomenutim istraživanjima.

Natrij je element suštinske važnosti za životinje, ljude i neke vrste biljaka. U

ovom istraživanju Na se kretao u rasponu 0,1-15,98 mg/kg, a najviša koncentracija od 15,98 mg/kg određena je u cvjetnom medu. Koncentracije srednjih vrijednosti Na su se kretale ovim redoslijedom (mg/kg): bagrem (7,68) >kadulja (7,52) >cvjetni med (6,96) >šumski med (6,38) >kesten (3,21). Nađene srednje koncentracije Na u Hrvatskoj (Bilandžić i sur., 2014.) su bile znatno veće i kretale su se ovim redoslijedom (mg/kg): cvjetni med (36,1) >kesten (35,8) >šumski med (35,6) >bagrem (33,9) >kadulja (31,8).

Magnezij (Mg) ima ključnu ulogu u regulaciji osmotskog tlaka, enzimske aktivnosti, aktivaciji mišića, stabilizaciji živčanih funkcija, strukturi kostiju. Na kardiovaskularni sustav djeluje hipotenzivno (NAP, 1989.). Koncentracije Mg su određene u rasponu od 2,18 do 166,04 mg/kg, a najviša koncentracija je izmjerena u medu kadulje. Redoslijed srednje vrijednosti koncentracija je (mg/kg): kadulja (96,1) >kesten (32,6) >bagrem (29,9) >šumski med (25,25) >cvjetni (17,8). Za razliku od ovog istraživanja nedavno istraživanje u Hrvatskoj (Bilandžić i sur., 2014.) je pokazalo najviše srednje koncentracije Mg (mg/kg) u medu kestena (59,1), zatim u šumskom (27,1) i cvjetnom medu (26,9) te u medu kadulje (11,6) i bagrema (8,02).

Kalij je esencijalni makroelement prijeko potreban svim životinjskim i biljnim organizmima. Bitno utječe na rad srčanog mišića i podražljivost cijelog živčanog i mišićnog sustava. Od svih ispitivanih elemenata u ovom istraživanju, za K su određene najviše u rasponu od 14,81 do 4895,73 mg/kg. Redoslijed srednjih koncentracija K kretao se (mg/kg): bagrem (1501) >šumski med (1170) >kadulja (627,4) >cvjetni med (561,7) >kesten (425,3). Najviše koncentracije su nađene u uzorku meda od bagrema, a najniže u medu od kestena. Interesantan je podatak da je u Hrvatskoj najviša srednja koncentracija K zabilježena u kestenovom medu (2824,4

mg/kg), a najniža u medu bagrema (304,7 mg/kg), dok su približno iste koncentracije nađene u šumskom medu (1191,0 mg/kg) (Bilandžić i sur., 2014.).

Nedostatak Ca u organizmu izaziva rahitis, osteomalaciju i osteoporozu (NAP, 1989.). U uzorcima meda koncentracije Ca su izmjerene u rasponu od 2,54 do 258,1 mg/kg. Najviše srednje vrijednosti Ca određene su u medu bagrema (100,2 mg/kg), a najniže u medu kadulje (52,5 mg/kg). Najviša koncentracija je zabilježena u uzorku meda bagrema. Znatno više koncentracije Ca su određene su u Hrvatskoj u rasponu od 173,9 do 486,7 mg/kg pri čemu je kao i ovom istraživanju, najniža koncentracija Ca zabilježena u medu kadulje (Bilandžić i sur., 2014.).

Od mikroelemenata u ovom istraživanju ispitali su Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo, V, Ni, Ag i Al. Vanadij je element u tragovima koji u organizmu ima fiziološku funkciju sličnu inzulinu. Djeluje u sva tri glavna ciljna tkiva hormona inzulina, u skeletnim mišićima, masnom tkivu i jetri te smanjuje razinu šećera u krvi i poboljšava osjetljivost na inzulin kod ljudi s dijabetesom tipa 2 (Repinc i Benedik, 2004.). Određen je u 19 uzoraka meda u rasponu koncentracija 0,01-14,63 µg/kg. Najviša koncentracija je izmjerena u uzorku meda kadulje. Srednje koncentracije V kretale su se ovim redoslijedom (µg/kg): kadulja (7,53) >bagrem (0,99) >kesten (0,93) >šumski med (0,77) >cvjetni med (52,5). U istraživanju provedenom u Republici Hrvatskoj raspon srednjih koncentracija je bio 1,95-3,70 µg/kg (Bilandžić i sur., 2015.).

Mangan je esencijalni element za sva živa bića i sastojak je raznih enzima. Bitan je za pravilan razvoj kostiju, metabolizam kolesterola, prevenciju steriliteta, pravilnu funkciju pankreasa (Blaurock-Busch, 1997.). U pet vrsta meda u ovome istraživanju Mn je određen u rasponu od 0,019 do 37,1 mg/kg. Pri tome je

najniža srednja vrijednost određena u medu kestena (0,545 mg/kg), a najviša u šumskom medu (12,4 mg/kg).

Krom je element u tragovima koji ima bitnu ulogu u metabolizmu ugljenih hidrata, kao sastavni dio faktora tolerancije na glukozu i uključen je u mehanizam kardiovaskularnog rizika i metaboličkog sindroma (Hummel i sur., 2007.). U uzorcima meda sadržaj Cr se kretao od 0,05 do 14,9 µg/kg. Srednje vrijednosti određene su u sljedećem redoslijedu (µg/kg): bagrem (5,14) >kadulja (4,28) >šumski med (3,01) >kesten (1,10) >cvjetni med (0,44). Niže koncentracije Cr su detektirane u cvjetnom medu (0,78-3,01 µg/kg) u odnosu na istraživanja provedena u Republici Hrvatskoj (22,3 µg/kg; Bilandžić i sur., 2015.) i Turskoj (2,4-37,7 µg/kg; Tuzen i sur., 2007.) i (1,24-2,67 µg/kg; Silici i sur., 2008.). U monocvjetnim medovima u ovome istraživanju nađene koncentracije Cr su bile u rasponu (0,48-14,45 µg/kg) i slične rasponima (µg/kg) dobivenim u Mađarskoj (5,95-36,7; Czipa i sur., 2015.), odnosno Turskoj (1,57-10,2; Silici i sur., 2008.). Suprotno od navedenog, izrazito visoke koncentracije Cr nađene su na Novom Zelandu (120-550 µg/kg; Vanhanen i sur., 2011.), u Turskoj (170-370 µg/kg; Yarsan i sur., 2007.) i Kini (1,845-3,835 mg/kg; Chua i sur., 2012.).

Željezo je važan element za ljude i esencijalan za biljke. Sadrže ga sve stanice organizma te je kao komponenta hemoglobina i mioglobina nezamjenjiv u prijenosu kisika u krvi i mišićima. Nedostatak Fe u organizmu izaziva anemiju. Zbog gubitka krvi tijekom menstrualnih ciklusa, ženama u reproduktivnom periodu života su potrebne veće količine Fe od muškaraca (NAP, 1989.). U ovome radu Fe je određeno u koncentracijama od 13,28 do 2232 µg/kg. Najviša koncentracija zabilježena je u uzorku meda kestena. Redoslijed srednjih vrijednosti Fe u

različitim vrstama meda je ($\mu\text{g/kg}$): kadulja (1247,10) >kesten (655,9) >cvjetni med (547,6) >bagrem (488,9) >šumski med (366,0). Međutim, u Hrvatskoj su u svim vrstama meda utvrđene znatno više srednje koncentracije Fe ($\mu\text{g/kg}$): šumski 5170, kadulja 4170, kesten 3570, cvjetni 3290 i bagrem 2770 (Bilandžić i sur., 2014.).

Kobalt je bitan element u tragovima koji ima važnu ulogu u procesu hematopoeze, stimulacije produkcije eritropoetina te sintezi hemoglobina (Bárány i sur., 2005.). Sastavni dio je kobalamina (vitamina B_{12}) koji je esencijalan za ljude. Raspon koncentracija Co u pet vrsta meda bio je od 0,25 do 36,2 $\mu\text{g/kg}$. Najviša koncentracija je zabilježena u uzorku meda kesten. Srednje vrijednosti Co kretale su se prema redoslijedu ($\mu\text{g/kg}$): kesten (12,7) >šumski med (5,76) >kadulja (5,02) >bagrem (2,58) >cvjetni med (0,48).

Bakar ima ključnu ulogu u apsorpciji Fe te je u tom smislu bitan za stvaranje eritrocita. Nedostatak Cu prouzroči slabokrvnost (NAP, 1989.). U ovome istraživanju određen je u rasponu koncentracija 2,60-1360 $\mu\text{g/kg}$, a srednje vrijednosti su u ovom redoslijedu ($\mu\text{g/kg}$): kadulja (493,6) >šumski med (315,5) >kesten (251,1) >cvjetni med (185,3) >bagrem (182,9). Nađene koncentracije Cu u istraživanju u Hrvatskoj su značajno više nego u ovom istraživanju, a srednje vrijednosti su u ovom redoslijedu ($\mu\text{g/kg}$): šumski med (19600) > bagrem (18600) > kadulja (7850) > kesten (6190) >cvjetni med (4380) (Bilandžić i sur., 2014.).

Cink je sastojak više od 200 različitih enzima. Ima bitnu ulogu u metabolizmu nukleinskih kiselina, sintezi bjelančevina, replikaciji stanica, reparaciji tkiva, mineralizaciji kostiju pravilnu raspodjelu vitamina A (NAP, 1989.). Njegov nedostatak izaziva slabokrvnost, usporavanje brzine rasta, a kod djece izaziva niži rast i sporiji mentalni razvoj (Cashman, 2003.). U ovome istraživanju određen je u rasponu koncentracija

od 0,010 do 12,18 mg/kg. Nađene koncentracije Zn su se prema srednjim vrijednostima kretale redoslijedom (mg/kg): cvjetni med (6,94) >kadulja (1,33) >kesten (1,31) >bagrem (0,83) >šumski (0,35). Najviša srednja koncentracija je zabilježena u cvjetnom medu, a najniža u šumskom. U Hrvatskoj su izmjerene najviše koncentracije u šumskom medu (2,95 mg/kg), dok su se srednje vrijednosti za ostale vrste medova kretale u ovom redoslijedu (mg/kg): cvjetni med (1,22) >kadulja (0,94) >kesten (0,89) >bagrem (0,55) (Bilandžić i sur., 2014.).

Selen je jedan od mikroelemenata koji se mora unositi hranom. Neophodan je za rad enzimskih sustava i ulazi u sastav aminokiselina. Štiti srce i eritrocite. Pomaže pri depresiji, prekomjernom umoru i prevelikoj nervozni. Nivo selena u hrani ovisi od nekoliko geografskih i klimatskih faktora (Lyons i sur., 2003.). Neophodan je za zdravlje svih živih organizama. Činjenica je da većina populacije u svijetu unosi Se ispod optimalnih potreba, stoga postoji povećan rizik od nekoliko bolesti kao što su: tumor, bolesti srca, virusnih bolesti i drugih stanja koja uključuje povećane razine oksidativnog stresa (Haug i sur., 2007.). U pet vrsta meda određen je u koncentracijama od 0,20 do 4,93 $\mu\text{g/kg}$. Srednje vrijednosti u vrstama meda bile su u redoslijedu ($\mu\text{g/kg}$): kesten (1,42) >kadulja (1,34) >šumski med (1,15) >bagrem (1,04) >cvjetni (0,79).

Molibden je bitan esencijalni element i ima važnu ulogu u regulaciji metabolizma Ca, Mg i Cu te je biološki aktivan kao ko-faktor za nekoliko enzima, kao i oksidacija sulfita i formiranja mokraćne kiseline (McDowell, 1992.). U uzorcima meda u ovome istraživanju Mo je određen u rasponu koncentracija od 0,03 do 10,38 $\mu\text{g/kg}$. Koncentracije srednjih vrijednosti su se kretale ovim redoslijedom ($\mu\text{g/kg}$): bagrem (3,80) >šumski med (3,19) >kesten (2,51) >kadulja (1,46) >cvjetni (1,36).

Nikal je element prisutan u tlu, vodi, zraku. Tvori brojne legure s drugim metalima te se veći dio Ni u svijetu koristi za proizvodnju nehrđajućeg čelika, koji se opet koristi za proizvodnju hrane i opreme za obradu kontejnera (Sharma, 2013.). Jedan je od najčešćih uzroka senzibilizacije te prouzroči više alergijskih dermatitisa od ostalih metala (van der Walle i Brunsveld, 1994.). U ovome su istraživanju izrazito visoke koncentracije određene u medu bagrema (800,2 µg/kg), dok su ostale bile u rasponu od 11,0 do 251,9 µg/kg. Srednje vrijednosti su se kretale ovim redoslijedom (µg/kg): bagrem (213,8) >šumski med (102,2) >kesten (71,6) >kadulja (39,9) >cvjetni (26,3). Raspon koncentracija utvrđen u monocvjetnih medova (11,0-800,2 µg/kg) ukazuje na više količine u odnosu na istraživanja provedena na monocvjetnim medovima u Turskoj (1,35-56,4 µg/kg; Silici i sur., 2008.), u Italiji (378-487 µg/kg; Pisani i sur., 2011.), na Novom Zelandu (20-210 µg/kg; Vanhanen i sur., 2011.). Raspon koncentracija u cvjetnim medovima u ovome istraživanju (23,80-28,88 µg/kg) je niža u usporedbi s vrijednostima utvrđenim u Turskoj (240-1630 µg/kg; Yarsan i sur., 2007., 1,21-41,4 µg/kg; Silici i sur., 2008.) i Kini 84 µg/kg (Chua i sur., 2012.).

Srebro se u medicini zbog svog bakterioidnog svojstva koristi za prekrivanje rane te suvremena istraživanja *in vitro* i *in vivo* pokazuju sposobnost Ag da inducira oksidativni stres što se može iskoristiti u svrhu pojačavanja djelovanja antibiotika (Morones-Ramirez i sur., 2013., Gibson i sur., 2014.). U ovome je radu najviša koncentracija Ag određena u medu kadulje (0,62 µg/kg), dok su ostale koncentracije bile u rasponu 0,002-0,23 µg/kg. Veće koncentracije Ag u medu kadulje potkrepljuje činjenicu i poznata saznanja o anti-septičkom djelovanju ove biljke (Kenjerić i sur., 2008.). Slične koncentracije su zabilježene i u Republici Hrvatskoj (0,089-0,51 µg/kg).

Aluminij je treći element po svojoj prisutnosti u zemljinoj kori i u tlu je koncentriran u mineralima gline. Nema nikakvog biološkog značenja. Pored male akutne otrovnosti, efekti Al po zdravlje ljudi su u fokusu zbog njegove masovne uporabe. Visoke koncentracije Al određene su u šumskom medu (8,18 mg/kg), a u ostalim uzorcima meda kretale su u rasponu od 0,001 do 0,82 mg/kg. Srednje vrijednosti su se kretale prema redoslijedu (mg/kg): šumski med (2,88) >kadulja (0,48) >kesten (0,47) >cvjetni (0,34) >bagrem (0,26). Istraživanja u nekim drugim zemljama pokazala su koncentracije u rasponu (mg/kg): Republika Hrvatska 0,708-2,355 (Bilandžić i sur., 2015.), Turska 0,094-0,325 (Tuzen i sur., 2007.), Novi Zeland 0,21-21,3 (Vanhanen i sur., 2011.), Mađarska 0,5-4,39 (Czipa i sur., 2015.).

Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da su u ispitivanim uzorcima meda nađene količine toksičnih metala (As, Cd i Pb) u skladu s BiH i EU legislativom. Ono što zahtijeva dalja istraživanja su značajno više količine Ba u medu u odnosu na ostala istraživanja s kojima su uspoređene dobivene vrijednosti. Više su koncentracije makroelemenata utvrđene kod monocvjetnih medova u odnosu na multicyvjetne, što se može reći i za mikroelemente (V, Cr, Fe, Zn, Se, Ag). Utvrđene razlike u sastavu pojedinih elemenata u medu u odnosu na druga istraživanja ukazuju da na mineralni sastav meda pored cvjetnog nektara, nesumnjivo najznačajnijeg čimbenika koji utječe na sastav meda, utječe i geografsko podrijetlo.

Sažetak

U ovome istraživanju je u pet vrsta meda, monocvjetnim bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.), kesten (*Castanea sativa* Mill.) i kadulja (*Salvia officinalis*) te multicyvjetnim šumskom i cvjetnom medu s područja Bosne

i Hercegovine su određivani toksični metali te makro i mikro-elementi (As, Cd, Pb, Ba, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo, Ni, Ag te Al) primjenom tehnike induktivno spregnute plazme s masenom detekcijom (ICP-MS). Nađene koncentracije u pet vrsta meda su se kretale u rasponu srednjih koncentracija ($\mu\text{g}/\text{kg}$): As 0,83-1,23; Cd 0,39-4,52; Pb 10,02-17,6; Ba 51,1-649,0; V 0,46-7,53; Cr 0,44-5,14; Fe 366,0-1.247,1; Co 0,48-12,71; Cu 182,9-493,7; Se 0,79-1,42; Mo 1,36-3,80; Ni 26,3-213,8; Ag 0,015-0,24; (mg/kg): Al 0,26-2,88; Na 3,21-7,68; Mg 17,8-96,1; K 425,3-1.501; Ca 2.536,96-258.112,80; Mn 0,545-12,4 i Zn 0,35-6,94. Botanički sastav meda znatno utječe na mineralni sastav te je utvrđeno da med bagrema sadrži najveće koncentracije sljedećih elemenata (mg/kg): K 1501, Ca 100,2, Na 7,68, Mn 9,43; ($\mu\text{g}/\text{kg}$): Ni 213,8, Mo 3,80, Cr 5,14 i Pb 17,6 te najniže Al 0,26 mg/kg i Cu 182,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Najveći broj elemenata s najnižim koncentracijama sadrži cvjetni med ($\mu\text{g}/\text{kg}$): Cd 0,39; Cr 0,44; V 0,46; Co 0,48; Se 0,79; Mo 1,36, Ni 26,3 i Mg 17,8 mg/kg . Med kadulje sadrži najveće koncentracije sljedećih elemenata ($\mu\text{g}/\text{kg}$): Ag 0,24; V 7,53; Cu 493,7; Fe 1247,1 i Mg mg/kg , i najniže Ca 52,5 mg/kg . U medu kestena su nađene najviše koncentracije Cd, Co i Se ($\mu\text{g}/\text{kg}$: 4,52; 12,71 i 1,42), a najmanje su za Ba 51,1 i Pb 10,2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$), odnosno (mg/kg): K 425,3; Mn 0,545 i Na 3,21. Šumski med sadrži najviše koncentracije Al 2,88 mg/kg i Ba 649,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a najniže As, Fe i Zn (najviše koncentracije Al 2,88 mg/kg i Ba 649,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ te najniže As, Fe i Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$: 0,83; 366,0 i 0,35)). Pored botaničkog sastava, usporedbom s drugim istraživanjima, pokazalo se da znatan utjecaj na mineralni sastav meda imaju i geografsko podrijetlo i činitelji okoliša.

Ključne riječi: med, teški metali, mikro i makro elementi, Bosna i Hercegovina

Literatura

- AJTONY, Z., L. BENCS, R. HARASZI, J. SZIGETI and N. SZOBOSZLAI (2007): Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 71, 683-690.
- AL-MAMARY, M., M. AL-MEERI and M. ALHABORI (2002): Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrit. Res.* 22, 1041-1047.
- Anon. (2009): Pravilnik o medu i drugim pčelinjim proizvodima. Službeni glasnik BiH, br. 37/09.
- Anon. (2011): Pravilnik o medu i drugim pčelinjim proizvodima. Službeni glasnik BiH, br. 25/11.
- Anon. (2016): Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani. Službeni glasnik BiH, br. 79/16.
- ATSDR (1992): Case Studies in Environmental Medicine - Lead Toxicity. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Public Health Service. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA.
- ATSDR (1999): Toxicological Profile for Lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Public Health Service. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA.
- ATSDR (2000): Toxicological Profile for Arsenic TP-92/09. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Center for Disease Control, Atlanta, Georgia, USA.
- BÁRÁNY, E., I. A. BERGDAHL, L. E. BRATTEBY, T. LUNDH, G. SAMUELSON, S. SKERFVING and A. OSKARSSON (2005): Iron status influences trace element levels in human blood and serum. *Environm. Res.* 98, 215-223.
- BASELT, R. C. and R. H. CRAVEY (1995): Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man. 4th Edn. Chicago, IL: Year Book Medical Publishers, pp. 105-107.
- BILANDŽIĆ, N., I. T. GAJGER, B. ČALOPEK, M. SEDAK, B. SOLOMUN KOLANOVIĆ, I. VARENINA, Đ. BOŽIĆ LUBURIĆ, I. VARGA i M. ĐOKIĆ (2015): Sadržaj teških metala i elemenata u tragovima u različitim vrstama meda iz Dubrovačke županije. *Vet. stn.* 46, 359-368.
- BILANDŽIĆ, N., M. GAČIĆ, M. ĐOKIĆ, M. SEDAK, Đ. IVANEC ŠIPUŠIĆ, A. KONČURAT and I. TLAK GAJGER (2014): Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys in Croatia. *J. Food Compos. Anal.* 33, 123-138.
- BLAUROCK-BUSCH, E. (1997): Mineral & Trace Element Analysis, Laboratory and Clinical Application. Tmi 1997.
- CASHMAN, K. D. (2003): Minerals in dairy products. In: *Encyclopaedia of Dairy Sciences*; Roginski, H., Fuquay, J. W., Fox P. F., Ed.; Academic Press: London, UK, 2003, 2051-2065.
- CDC (2001): Centers for Disease Control and Prevention (CDC) Managing Elevated Blood Lead Levels Among Young Children: Recommendations From the Advisory Committee on Childhood Lead Poisoning Prevention. Atlanta: 2001.
- CHUA, L. S., N.-L. ABDUL-RAHAMAN, M. R. SARMIDI and R. AZIZ (2012): Multi-elemental composition and physical properties of honey samples from Malaysia. *Food Chem.* 135, 880-887.
- CZIPIA, N., D. ANDRASI and B. KOVACS (2015): Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys. *Food Chem.* 175, 536-542.
- ELINDER, C. G. and L. JÁRUP (1996): Cadmium exposure and health risks: Recent findings. *Ambio.* 25, 370-373.

19. FERNÁNDEZ-TORRES, R., J. L. PÉREZ-BERNAL, M. A. BELLO-LÓPEZ, M. CALLEJÓN-MOCHÓN, J. C. JIMÉNEZ-SÁNCHEZ and A. GUIRAÚM PÉREZ (2005): Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta* 65, 686-691.
20. FRIAS, I., C. RUBIO, T. GONZÁLEZ-IGLESIAS, A. J. GUTIERREZ, D. GONZÁLEZ-WELLER and A. HARDISSON (2008): Metals in Fresh Honeys from Tenerife Island, Spain. *Bull. Envir. Contam. Toxicol.* 80, 30-33.
21. GABBY, P. N. (2003): Lead: Environmental Defense "Alternatives to Lead-Acid Starter Batteries," Pollution Prevention Fact Sheet. 2003 available at http://www.cleancarcampaign.org/FactSheet_BatteryAlts.pdf.
22. GABBY, P. N. (2006): Lead: in Mineral Commodity Summaries. Reston, VA: U.S. Geological Survey; 2006. Available at http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/lead_mcs05.pdf.
23. GAJEK, O., M. GDANSKI, and R. GAJEWSKA (1987): Metallic impurities in imported canned fruit and vegetables and bee honey. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny* 38, 14-20.
24. GIBSON, D. J., Q. YANG, D. T. KERKES and G. S. SCHULTZ (2014): Medical Honey and Silver Dressings Do Not Interfere with Each Other's Key Functional Attributes. *Wounds* 26, 309-316.
25. HAUG, A., R. D. GRAHAM, O. A. CHRISTOPHERSEN, and G. H. LYONS (2007): How to use the world's scarce selenium resources efficiently to increase the selenium concentration in food. *Microb. Ecol. Health Dis.* 19, 209-228.
26. HUMMEL, M., E. STANDL and O. SCHNELL (2007): Chromium in metabolic and cardiovascular disease. *Hormone Metabol. Res.* 39, 743-751.
27. IARC (1987): Overall Evaluation of Carcinogenicity. In IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyons, France, Supplement 7, Volumes 1-42.
28. IARC (1993): Cadmium. International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs, Lyon, France.
29. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP (1987): Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution: Report of the seventeenth session. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1987, No. 31.
30. JOHNSON, C. H. and V. J. VANTASSELL (1991): Acute barium poisoning with respiratory failure and rhabdomyolysis. *Ann. Emerg. Med.* 20, 1138-1142.
31. KENJERIĆ, D., M. L. MANDIĆ, LJ. PRIMORAC and F. ČAČIĆ (2008): Flavonoid pattern of sage (*Salvia officinalis* L.) unifl oral honey. *Food Chem.* 110, 187-192.
32. LIM, S. R. and J. M. SCHOENUNG (2010): Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with fl at panel displays. *J. Hazard. Mat.* 177, 251-259.
33. LYONS, G. J. STANGOULIS and R. GRAHAM (2003): High-selenium wheat: biofortification for better health. *Nutr. Res. Rev.* 16, 45-60.
34. McDOWELL, L. R. (1992): Minerals in Animal and Human Nutrition. Academic Press Inc., CA, USA.
35. MORONES-RAMIREZ, J. R., J. A. WINKLER, C. S. SPINA and J. J. COLLINS (2013): Silver enhances antibiotic activity against gram-negative bacteria. *Sci. Transl. Med.* 5, 190ra81.
36. NAP (1989): Diet and health: Implications for reducing chronic disease risk. Chapter 13 – Minerals and Chapter 14 Trace elements. National Academies Press.
37. ORHAN, F., B. E. SEKEREL, C. N. KOCABAS, C. SACKESEN, G. ADALIOGLU, and A. TUNCER (2003): Complementary and alternative medicine in children with asthma. *Annal. Allergy, Asthma Immunol.* 90, 611-615.
38. PERNA, A., I. INTAGLIETTA, A. SIMONETTI and E. GAMBACORTA (2014): Metals in Honeys from Different Areas of Southern Italy. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 92, 253-258.
39. PISANI, A., G. PROTANO and F. RICCOBONO (2008): Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). *Food Chem.* 107, 1553-1560.
40. PURDEY, M. (2004): Chronic barium intoxication disrupts sulphated proteoglycan synthesis: a hypothesis for the origins of multiple sclerosis. *Med. Hypoth.* 62, 746-754.
41. RASHED, M. N. and M. E. SOLTAN (2004): Major and trace elements in different types of Egyptian mono-fl oral and non-fl oral bee honeys. *J. Food Comp. Anal.* 17, 725-735.
42. REPINC, U. and LJ. BENEDIK (2004): Determination of vanadium in dietary supplements. *Acta Chim. Slov.* 51, 59-65.
43. SHARMA, A. D. (2013): Low Nickel Diet in Dermatology. *Ind. J. Dermatol.* 58, 240.
44. SILICI, S., O. D. ULUOZLU, M. TUZEN and M. SOYLAK (2008): Assessment of trace element levels in rhododendron honeys of Black sea Region, Turkey. *J. Hazard. Mat.* 156, 612-618.
45. SILVA, L. R., R. VIDEIRA, A. P. MONTEIRO, P. VALENTÃO and P. B. ANDRADE (2009): Honey from Luso region (Portugal): physicochemical characteristics and mineral contents. *Microchem. J.* 93, 73-77.
46. TCHOUNWOU, P. B., C. G. YEDJOU, A. K. PATLOLLA and D. J. SUTTON (2012): Heavy Metal Toxicity and Environment. *Molecular. Clin. Environ. Toxicol.* 101, 133-164.
47. TCHOUNWOU, P. B., A. K. PATLOLLA, and J. A. CENTENO (2003): Carcinogenic and systemic health effects associated with arsenic exposure-a critical review. *Toxicol Pathol.* 31, 575-588.
48. TOPORČÁK, J., J. LEGÁTH and J. KUL'KOVÁ (1992): Levels of mercury in samples of bees and honey from areas with and without industrial contamination. *Vet. Med.* 37, 405-412.
49. TUZEN, M. and M. SOYLAK (2005): Heavy metal levels in microwave digested honey samples from middle Anatolia, Turkey. *J. Food Drug Anal.* 13, 343-347.

50. TUZEN, M., S. SILICI, D. MENDIL and M. SOYLAK (2007): Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. *Food Chem.* 103, 325-330.
51. VAN DER WALLE, H. B. and V. M. BRUNSVELD (1994): Dermatitis in hairdressers. (I). The experience of the past 4 years. *Contact Dermatitis* 30, 217-221.
52. VANHANEN, L. P., A. EMMERTZ and G. P. SAVAGE (2011): Mineral analysis of mono-floral New Zealand honey. *Food Chem.* 128, 236-240.
53. WILSON, D. N. (1988): Cadmium - market trends and influences. In: *Proceedings of the 6th International Cadmium Conference*, Association Cadmium, London, pp. 9-16.
54. YARSAN, E., F. KARACAL, I. G. IBRAHIM, B. DIKMEN, A. KOKSAL and Y. K. DAS (2007): Contents of Some Metals in Honeys from Different Regions in Turkey. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 79, 255-258.

Concentrations of Heavy Metals and Elements in Different Types of Honey from Bosnia and Herzegovina

Sanin TANKOVIĆ, DVM, PhD; Vedrana JELUŠIĆ, DVM, Veterinary Office of Bosnia and Herzegovina, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina; Nina BILANDŽIĆ, Grad. Biotechnology Eng., Scientific Advisor, PhD, Bruno ČALOPEK, Grad. Food Technology Eng., Marija SEDAK, Grad. Food Technology Eng., Croatian Veterinary Institute Zagreb, Croatia; Jasmin FERIZBEGOVIĆ, DVM, PhD, Full Professor, Director, JP Veterinary Practice Bukinje, Tuzla, Bosnia and Herzegovina

In this study, five types of honey, monoflower: locust (*Robinia pseudoacacia* L.), chestnut (*Castanea sativa* Mill.) and sage (*Salvia officinalis*), and multiflower: forest and floral honey from the territory of Bosnia and Herzegovina were tested with inductively coupled plasma with mass spectrometry (ICP-MS) to determine the toxic metal, macro and micro-element content (As, Cd, Pb, Ba, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo, Ni, Ag and Al). Mean concentrations found in five types of honey were in the ranges ($\mu\text{g}/\text{kg}$): As 0.83–1.23, Cd 0.39–4.52, Pb 10.02–17.6, Ba 51.1–649.0, V 0.46–7.53, Cr 0.44–5.14, Fe 366.0–1247.1, Co 0.48–12.71, Cu 182.9–493.7, Se 0.79–1.42, Mo 1.36–3.80, Ni 26.3–213.8, Ag 0.015–0.24, (mg/kg): Al 0.26–2.88, Na 3.21–7.68, Mg 17.8–96.1, K 425.3–1501, Ca 2,536.96–258,112.80, Mn 0.545–12.4 and Zn 0.35–6.94. The botanical composition of honey significantly affected the mineral composition and it was found that black locust honey contained the highest concentration of the following elements (mg/kg): K 1501, Ca 100.2, Na 7.68, Mn 9.43; ($\mu\text{g}/$

kg): Ni 213.8, Mo 3.80, Cr 5.14 and Pb 17.6 and the lowest content of Al 0.26 mg/kg and Cu 182.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Floral honeys contained the largest number of elements with the lowest concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$): Cd 0.39, Cr 0.44, V 0.46, Co 0.48, Se 0.79, Mo 1.36, Ni 26.3 and Mg 17.8 mg/kg. Sage honey contained the highest concentrations of the following elements ($\mu\text{g}/\text{kg}$): Ag 0.24; V 7.53; Cu 493.7; Fe 1247.1 and Mg mg/kg; and the lowest Ca 52.5 mg/kg. The highest levels of Cd, Co and Se ($\mu\text{g}/\text{kg}$): 4.52, 12.71 and 1.42), and the lowest levels of Ba and Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$): 51.1 and 10.2) and for K, Mn and Na (mg/kg): 425.3, 0.545 and 3.21) were measured in chestnut honey. Forest honey contained the highest concentration of Al (2.88 mg/kg) and Ba (649.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and the lowest As, Fe and Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$): 0.83, 366.0 and 0.35). In comparison with other studies, in addition to botanical composition, it can be concluded that geographical origin and environmental factors also have a substantial impact on the mineral composition of honeys.

Key words: Honey, Heavy metals, Micro and macro elements, Bosnia and Herzegovina