

Koncentracije elemenata u cvjetnom i medu bagrema iz Bosne i Hercegovine i Republike Hrvatske



S. Tanković, V. Jelušić, N. Bilandžić*, M. Sedak i J. Ferizbegović

Sažetak

Cilj ovog rada bio je istražiti postojanje razlika u mineralnom sastavu dvije vrste meda iz Bosne i Hercegovine (BH) i Republike Hrvatske (HR) obzirom na botaničke razlike i zemljopisni položaj. Ispitane su dvije vrste meda: bagrem (*Robinia pseudoacacia L.*) i cvjetni med, s područja BH i HR. Koncentracije makroelemenata (Ca, Mg, Na), mikroelemenata (Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn) i toksičnih metala (Al, As, Ba, Cd i Pb) određene su primjenom induktivno spregnute plazme s masenom detekcijom (ICP-MS). Koncentracije elemenata su određene u rasponu (mg kg⁻¹, BH/HR): Al 0,18-6,25/0,31-7,28; Ca 19,9-61,2/5,97-137; Na 4,82-50,3/2,16-47,0; Mg 9,75-55,9/2,09-68,5; Fe 0,38-1,89/0,22-3,04; Mn 0,21-3,54/0,06-7,16; Cu 0,05-0,47/0,05-1,01; Zn 0,32-1,72/0,15-11,7; (μg kg⁻¹): Ba 20,7-167/8,6-251; Cd 11,2; Pb 10,3/10,3-72,1; Co 9,71-49,7/13,7-94,8; Mo 11,9-33,3. Krom

je određen u samo tri uzorka cvjetnog meda porijeklom iz HR u rasponu koncentracija 15,0-143 μg kg⁻¹. Od ispitivanih toksičnih metala (As, Cd i Pb) najviša koncentracija Pb zabilježena je u uzorku cvjetnog meda (72,1 μg kg⁻¹). Najviše koncentracije određene su za makroelement Ca, a od mikroelemenata za Mn. Obzirom na geografsko podrijetlo iz BH i HR u bagremovom medu utvrđene su statistički značajne razlike u koncentracijama elemenata Al, Na, Mg i Mn, odnosno za bagremov i cvjetni med za Ba i Ca. Nisu ustvrđene značajne razlike u koncentracijama elemenata As, Pb, Cd, Fe, Cu i Zn obzirom na geografski položaj, odnosno podrijetlo iz BH ili HR.

Ključne riječi: makroelementi; mikroelementi; toksični metali; med; Bosna i Hercegovina; Republika Hrvatska

Uvod

Med je prirodni slatki proizvod kojeg proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) čija boja, okus, aroma i tekstura

ovise o cvjetnom nektaru iz kojeg je dobiven te se koristi kao sastojak za mnoge vrste prehrambenih proizvoda

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,* (dopisni autor, e-mail: bilandzic@veinst.hr), dipl. ing. biotehno., znanstvena savjetnica, dr. sc. Marija SEDAK, dipl. ing. prehr. tehnol., Hrvatski veterinarski institut, Zagreb, Hrvatska; dr. sc. Jasmin FERIZBEGOVIĆ, dr. med. vet., redoviti profesor, Veterinarska stanica Bukinje, Tuzla, Bosna i Hercegovina

(Rashed i Soltan, 2004.). Predstavlja najkompleksniju namirnicu podrijetlom iz prirode (Azeredo i sur., 2003., Iglesias i sur., 2004.). Međutim između pčele i cvjetnog nektara nalazi se okoliš (atmosfera, voda, zrak i tlo), tj. faktori koji znatno utječu na sastav meda. Med sadrži uglavnom razne vrste šećera, najviše glukozu i fruktozu (65%), vodu (18%) i nizak sadržaj bjelančevina, kao i druge sastojke kao što su: fenolne kiseline i flavonidi, slobodne aminokiseline, organske kiseline, vitamini i minerali (Silva i sur., 2009.). Iako je zastupljenost minerala u medu relativno niska (0,04-0,2%) uloga u metaboličkim procesima u ljudskom organizmu je velika, tako da se med u suvremenoj medicini sve više koristi u terapiji različitih bolesti (Al-Mamary i sur., 2002., Orhan i sur., 2003.).

Med nastaje procesom bioakumulacije radom pčela tijekom hranidbe pri čemu pčele dolaze u kontakt s okolišem (atmosfera, voda, zrak, tlo, cvjetni nektar) (Yarsan i sur., 2007., Chua i sur., 2012.). Pored za zdravlje ljudi bitnih makro i mikro elemenata, u medu mogu zaostati i toksični elementi, koji u med mogu dospjeti kao rezultat rudarskih i industrijskih aktivnosti te zbog ispaše pčela u područjima s teškom industrijom ili u blizini autocesta (Gajek i sur., 1987., Toporcák i sur., 1992.).

Svrha ovog rada bila je ispitati dvije vrste meda iz Bosne i Hercegovine (BH) i Republike Hrvatske (HR) kako bi se ustvrdilo postoji li razlika u mineralnom sastavu obzirom na botaničke razlike i zemljopisni položaj, te eventualni doprinos faktora okoliša na sastav meda, bez obzira na isti peludni sastav i nektar. Također, rezultati ovog istraživanja uspoređeni su sa sličnim istraživanjima ranije provedenim u BH i HR kao i nekim drugim zemljama. Istraživane su dvije vrste meda, bagrem (*Robinia pseudoacacia* L.) i cvjetni med, na sadržaj toksičnih metala, odnosno aluminijska (Al), arsena (As), barija (Ba), kadmija (Cd) i olova (Pb)

te makro i mikro elemenata: srebro (Ag), kalcij (Ca), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe), magnezij (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), natrij (Na), selen (Se) i cink (Zn). Koncentracije elemenata određivane su primjenom induktivno spregnute plazme s masenom detekcijom (ICP-MS).

Materijali i metode

Ukupno je uzorkovano 46 uzoraka meda s područja Bosne i Hercegovine (BH) i Republike Hrvatske (HR): bagrem BH/HR ($n=5/11$) i cvjetni BH/HR ($n=14/16$). Uzorci su pohranjeni u staklenim posudama te čuvani na temperaturi od 4-8 °C do analize.

Kemikalije i standardi

Kiselina HNO₃ nabavljena je od Merck (Darmstadt, Njemačka). U analizama je korištena ultračista voda (18,2 MΩ/cm) dobivena sustavom Direct-Q® 5 UV System (Millipore Corporation Merck, Darmstadt, Germany). Za kalibraciju instrumenta korišten je certificirani standard koji se sastoji od Mg i Na koncentracija 10 mg/L i Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Se, Zn i Pb koncentracija 100 mg/L (Environmental Calibration Standard, Agilent Technologies, SAD). Radni standardi za kalibracijsku krivulju su pripremani razrijeđivanjem certificiranog standarda s 5% (v/v) HNO₃. Kao interni standard u analizama se koristio certificirani standard koji se sastoji od Bi, In i Sc koncentracije 20 mg/L (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA, SAD).

Priprema uzoraka

Uzorci meda (0,5 g) važu se u teflonske posudice u koje se dodaje 3 mL H₂O i 2,5 mL HNO₃ (65%). Zatim se provodi mokro spaljivanje u mikrovalnoj pećnici Multiwave 3000 (Anton Paar, Njemačka) provođenjem digestije u tri koraka: prvi korak snage 500 W 1 minutu

Tablela 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/repliki:	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:	Na ²³ , Mg ²⁴ , Al ²⁹ , K ³⁹ , As ⁷⁵ , Mo ⁹⁵ , Ag ¹⁰⁷ , Ba ¹³⁷ , Pb ²⁰⁸		
He mode:	Ca ⁴³ , Cr ⁵² , Mn ⁵⁵ , Co ⁵⁹ , Ni ⁶⁰ , Cu ⁶³ , Zn ⁶⁶ , Cd ¹¹¹		
HEHe:	Se ⁷⁸ , Fe ⁵⁶		
Interni Standardi:	²⁰⁹ Bi, ¹¹⁵ In, ⁴⁵ Sc		

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 te dopuni do oznake ultra čistom vodom. Isti postupak koristi se za slijepu probu, ali bez uzorka.

Kvantitativna analiza provedena je pomoću metode kalibracijske krivulje.

Tabela 2. Koncentracije elemenata u dvije vrste meda iz Bosne i Hercegovine i Republike Hrvatske

Element	Statistika	Bosna i Hercegovina (BiH)	Republika Hrvatska (HR)	Bosna i Hercegovina (BiH)	Republika Hrvatska (HR)
		Bagrem (B) (n = 5)	Bagrem (B) (n = 11)	Cvjetni (CV) (n = 14)	Cvjetni (CV) (n = 16)
Ag ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	< 10	< 10	< 10
Al (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	0,27 \pm 0,03 ^a 0,23 – 0,32	0,40 \pm 0,11 ^a 0,31 – 0,75	1,15 \pm 1,50 0,18 – 6,25	1,12 \pm 1,61 0,33 – 7,28
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	< 10	< 10	< 10
Ba ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	66,0 \pm 50,5 ^b 36,6 – 167	16,0 \pm 7,92 ^b 4,0 – 31,84	47,4 \pm 14,8 ^d 20,7 – 80,1	100 \pm 70,7 ^d 24,6 – 251
Ca (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	40,6 \pm 3,19 ^c 36,1 – 45,9	16,5 \pm 8,53 ^c 5,97 – 40,0	43,5 \pm 10,9 ^e 19,9 – 61,2	73,0 \pm 29,5 ^e 18 – 137
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	< 10	< 10	5,80 \pm 1,78 5 – 11,2
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	13,2 \pm 25,8 5,0 – 94,9	9,57 \pm 11,4 5,0 – 49,7	8,44 \pm 6,41 5,0 – 26,5
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	< 10	< 10	15,0 \pm 33,2 5,0 – 143
Cu (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	0,06 \pm 0,008 0,05 – 0,07	0,07 \pm 0,01 0,05 – 0,09	0,32 \pm 0,12 0,13 – 0,47	0,48 \pm 0,29 0,09 – 1,01
Fe (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	0,45 \pm 0,11 0,38 – 0,67	0,62 \pm 0,66 0,22 – 2,62	1,19 \pm 0,42 0,67 – 1,89	1,57 \pm 0,80 0,57 – 3,04
Mg (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	11,3 \pm 1,28 ^c 9,75 – 13,5	5,34 \pm 3,61 ^c 2,09 – 15,2	37,2 \pm 17,6 11,1 – 55,9	37,3 \pm 17,3 6,20 – 68,5
Mn (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	0,77 \pm 0,08 ^c 0,67 – 0,90	0,15 \pm 0,07 ^c 0,06 – 0,26	1,62 \pm 1,11 0,21 – 3,54	2,14 \pm 2,12 0,25 – 7,16
Mo ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	7,57 \pm 8,13 5,0 – 33,3	< 10	5,97 \pm 2,57 5,0 – 13,5
Na* (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	12,9 \pm 1,52 ^a 10,9 – 15,3	7,20 \pm 5,11 ^a 2,16 – 17,1	13,4 \pm 10,7 4,82 – 50,27	16,1 \pm 11,1 7,37 – 47,0
Pb ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	6,06 \pm 2,13 5,0 – 10,3	10,4 \pm 16,9 5,0 – 63,9	< 10	13,3 \pm 16,1 5,0 – 72,1
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean \pm SD Min. – Max.	< 10	< 10	< 10	< 10
Zn (mg kg^{-1})	Mean \pm SD Min. – Max.	0,37 \pm 0,05 0,32 – 0,46	1,54 \pm 3,23 0,15 – 11,7	1,43 \pm 0,43 0,39 – 1,72	1,11 \pm 0,53 0,44 – 2,11

Med bagrema - statistički značajne razlike između BiH i HR: ^a $P < 0,05$; ^b $P < 0,01$; ^c $P < 0,001$

Cvjetni med - statistički značajne razlike između BiH i HR: ^d $P < 0,01$; ^e $P < 0,001$

Kalibracijske krivulje za svaki element su se sastojale od pet koncentracija standarda. Granice detekcije (LOD) elementata su izračunate kao tri puta standardna devijacija 20 uzastopnih mjerenja slijepe probe, pomnožene s

faktorom razrjeđivanja koji se koristi za pripremu uzorka. Određene su LOD vrijednosti elementata: mg kg^{-1} : Al 3,0, Ca 0,17, Cu 0,01, Fe 0,15, Mg 0,5, Mn 0,02, Na 0,53, Zn 0,015; $\mu\text{g kg}^{-1}$: Ag 10, As 10, Ba 8, Cd 10, Co 10, Cr 10, Mo 10, Pb 10, Se 10.

Određivanje elemenata

Koncentracije kemijskih elemenata određene su primjenom instrumenta induktivno spregnute plazme s masenim detektorom model Agilent 7900 ICP-MS (Agilent, SAD). Princip mjerenja instrumenta zasniva se na ionizaciji, razdvajanju i detektiranju iona metala obzirom na razliku u njihovom omjeru mase i naboja (m/z). Uvjeti rada instrumenta ICP-MS prikazani su u Tabeli 1.

Statistička analiza

U statističkoj analizi primijenjen je računalni program Statistica 10 (StatSoft® Inc., Tulsa, SAD). Utvrđene koncentracije hemijskih elemenata izražene su kao srednja vrijednost (SV) \pm standardna devijacija (SD), minimalna i maksimalna koncentracija. Za koncentracije elemenata izmjerene ispod LOD vrijednosti (Ba, Cd, Co, Cr, Mo) dodijeljene su vrijednosti od 50% LOD te kao takve korištene za statistički izračun srednjih vrijednosti koncentracija (Clarke, 1998.). Statistički značajne razlike u koncentracijama elemenata između dvije vrste meda te iste vrste meda iz HR i BiH određene su primjenom Student *t*-testa. Statistički značajne razlike izražavane su na nivou značajnosti $P < 0,05$.

Rezultati i rasprava

Koncentracije pojedinih elemenata u cvjetnom (CV) i medu bagrema (B) s područja Bosne i Hercegovine (BH) i Republike Hrvatske (HR) prikazane su u Tabeli 2. Dobivene koncentracije elemenata u ovome istraživanju uspoređene su s rezultatima istraživanja u drugim državama (Tabela 3).

U dvije vrste meda Al je određen u rasponima 0,18-6,25 mg kg⁻¹ u BH odnosno 0,31-7,28 mg kg⁻¹ u HR. Srednje vrijednosti koncentracija Al kretale su se redoslijedom (mg kg⁻¹): BH-CV (1,15) > HR-CV (1,12) > HR-B (0,40) > BH-B (0,27).

Utvrđena je statistički značajna razlika u koncentracijama Al u medu bagrema podrijetlom iz BH i HR ($P < 0,05$). U prijašnjim istraživanjima u BH (Tanković i sur., 2017.), HR (Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.) i Mađarskoj (Czipa i sur., 2014.) određene su nešto više, odnosno u medu iz Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.) i Turske (Yarsan i sur., 2007.) znatno više koncentracije Al u odnosu na med iz BiH i HR u ovome istraživanju.

U ovom istraživanju određene koncentracije Ag, As i Se su ispod LOD vrijednosti u obje vrste meda podrijetlom iz BH i HR. U ranijem istraživanju u HR (Bilandžić i sur., 2014.) kao i Novom Zelandu (Vanhanen i sur., 2011.) određene su značajno više koncentracije As.

U cvjetnom i bagremovom medu Ba je izmjeren u rasponu koncentracija 20,7-166,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ u BH, odnosno 24,6-251 $\mu\text{g kg}^{-1}$ u HR. Srednje vrijednosti u se kretale redoslijedom ($\mu\text{g kg}^{-1}$): HR-CV (100) > BH-B (66,0) > BH-CV (47,4) > HR-B (16,0). Utvrđene su statistički značajne razlike u koncentracijama Ba u cvjetnom i medu bagrema podrijetlom iz BH i HR ($P < 0,01$, oba). U ovom istraživanju su izmjerene do deset puta niže vrijednosti Ba u medu i BH u odnosu na prijašnja istraživanja provedena u BH u 2016. godini (Tanković i sur., 2017.).

Kadmij je kvantificiran jedino u cvjetnom medu iz HR (5,80 $\mu\text{g kg}^{-1}$) dok su koncentracije u medu bagrema iz HR kao i u obje vrste meda iz BH ispod LOQ vrijednosti. Prema dostupnoj literaturi, najviše zabilježena koncentracija Cd (450 $\mu\text{g kg}^{-1}$) je određena u medu s Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.).

Toksični metal Pb određen je u 6 uzoraka meda (1 bagrem, 5 cvjetni) iz HR s najvišom vrijednosti od 72,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ te jednom uzorku meda bagrema iz BH (10,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$), dok u cvjetnom medu iz BH nije detektiran. Usporedbom s ranijim istraživanjima u Hrvatskoj (Bilandžić i sur., 2014.) i Italiji (Perna i sur., 2014.) u

Tabela 3. Koncentracije pojedinih elemenata u istraživanjima provedenim u drugim zemljama.

Element	BiH ¹	Hrvatska ²	Hrvatska ³	Mađarska ⁴	Italija ⁵	Španjolska ⁶
Ag (µg kg ⁻¹)	0,015 - 0,24					
Al (mg kg ⁻¹)	0,26 - 2,88	0,86 - 3,38		<0,004 - 4,39		
As (µg kg ⁻¹)	0,83 - 1,23		24,1 - 276,1	3,19 - 30,4		
Ba (µg kg ⁻¹)	51,1 - 649					
Ca (mg kg ⁻¹)	52,5 - 100,2	33,53 - 329,33	173,9 - 486,7	3,65 - 181		15 - 182
Cd (µg kg ⁻¹)	0,39 - 4,52	0,003 - 0,011	1,31 - 2,14	<0,003 - 3,31	9 - 20	
Co (µg kg ⁻¹)	0,48 - 12,71					n,d,
Cr (µg kg ⁻¹)	0,44 - 5,14			4,80 - 36,7	321 - 1016	
Cu (mg kg ⁻¹)	0,18 - 0,49	0,07 - 0,95	4,38 - 20,6	<0,002 - 0,783		
Fe (mg kg ⁻¹)	0,37 - 1,25	0,50 - 2,27	2,77 - 4,17	<0,005 - 2,86		2,37 - 7,07
Mg (mg kg ⁻¹)	17,8 - 96,1	12,30 - 49,07	8,02 - 59,1	<0,104 - 35,1		42 - 1079
Mn (mg kg ⁻¹)	0,55 - 12,4	0,09 - 0,23		0,026 - 4,23		
Mo (µg kg ⁻¹)	1,36 - 3,8			2,15 - 66,2		
Na (mg kg ⁻¹)	3,21 - 7,68	23,34 - 218,04	31,8 - 36,1			9 - 152
Pb (µg kg ⁻¹)	10,2 - 17,6	0,02 - 0,11	301,0 - 810,3	11,2 - 133	140 - 900	
Se (µg kg ⁻¹)	0,79 - 1,42			2,66 - 36,4		
Zn (mg kg ⁻¹)	0,35 - 6,94	0,94 - 30,88	0,55 - 6,78	0,185 - 7,20		0,30 - 2,28
Element	Novi Zeland ⁷	Argentina ⁸	Portugal ⁹	Turska ¹⁰	Irska ¹¹	
Ag (µg kg ⁻¹)						
Al (mg kg ⁻¹)	0,21 - 21,3			10,31 - 13,68		
As (µg kg ⁻¹)	40,0 - 170					
Ba (µg kg ⁻¹)						
Ca (mg kg ⁻¹)	7,21 - 94,3	12,9 - 20,3	59,88		10,8 - 11,3	
Cd (µg kg ⁻¹)	10,0 - 450					
Co (µg kg ⁻¹)		< 0,5		0,02 - 0,03		
Cr (µg kg ⁻¹)	120 - 550			0,17 - 0,37		
Cu (mg kg ⁻¹)	0,09 - 0,70	< 0,5		0,55 - 0,96	0,2	
Fe (mg kg ⁻¹)	0,67 - 3,39	<3,5 - 4,0		3,71 - 5,43	0,7 - 1,0	
Mg (mg kg ⁻¹)	7,52 - 86,3	9,4 - 17,3	35,57		3,0 - 3,2	
Mn (mg kg ⁻¹)	0,18 - 4,75	0,12 - 0,17		0,29 - 1,02	0,4	
Mo (µg kg ⁻¹)	100					
Na (mg kg ⁻¹)			261,43		9,3 - 10,2	
Pb (µg kg ⁻¹)	10,0 - 40,0					
Se (µg kg ⁻¹)						
Zn (mg kg ⁻¹)	0,20 - 2,46	2,2 - 2,4		6,24 - 11,53	0,3 - 0,7	

¹ Tanković i sur. (2017.)² Uršulin-Trstenjak i sur. (2015.)³ Bilandžić i sur. (2014.)⁴ Czípa i sur. (2015.)⁵ Perna i sur. (2014.)⁶ De Alda-Garcilope i sur. (2012.)⁷ Vanhanen i sur. (2011.)⁸ Baroni i sur. (2009.)⁹ Silva i sur. (2009.)¹⁰ Yarsan i sur. (2007.)¹¹ Downey i sur. (2005.)

ovom istraživanju uočene su značajno niže koncentracije Pb.

Kalcij je izmjeren u rasponu koncentracija 19,9-61,2 mg kg⁻¹ u BH te 5,97-137 mg kg⁻¹ u HR. Srednje vrijednosti Ca određene u medu su (mg kg⁻¹): HR-CV (73,0) > BH-CV (43,5) > BH-B (40,5) > HR-B (16,5). Statistički značajno veće koncentracije Ca određene su u cvjetnom i medu bagrema iz BH u odnosu na ove vrste meda iz HR ($P < 0.001$, oba). U usporedbi s prijašnjim istraživanjima u BH sadržaj Ca u medu iz obje države pokazao je znatno niže koncentracije u usporedbi prijašnjih istraživanja u BH (Tanković i sur., 2017.), HR (Bilandžić i sur., 2014., Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.), Mađarskoj (Czipa i sur., 2014.), Španjolskoj (De Aldda-Garcilope i sur., 2012.) te Novom Zelandu (Vanhanen i sur., 2011.). Suprotno od toga, u medu iz Argentine (Baroni i sur., 2009.) i Irske (Downey i sur., 2005.) određene su znatno niže koncentracije Ca u odnosu na ovo istraživanje.

Koncentracije Na izmjerene su u rasponu 4,82-50,3 mg kg⁻¹ u medu iz BH te 2,16-47,0 mg kg⁻¹ u medu iz HR. Određene su srednje vrijednosti od najviše prema najnižoj (mg kg⁻¹): HR-CV (16,1) > BH-CV (13,4) > BH-B (12,9) > HR-B (7,20). U bagremovom medu iz BiH određene su značajno više koncentracije u odnosu na med iz HR ($P < 0.05$). U literaturnim podacima istraživanja iz HR (Bilandžić i sur., 2014., Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.), Mađarske (Czipa i sur., 2014.), Španjolske (De Aldda-Garcilope i sur., 2012.), Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.) i Argentine (Baroni i sur., 2009.) određene su znatno više koncentracije Na u odnosu na ovo istraživanje. Međutim, u prijašnjem istraživanju u BH (Tanković i sur., 2017.), kao i Portugalu (Silva i sur., 2009.) i Irskoj (Downey i sur., 2005.) izmjerene su niže koncentracije nego u ovom istraživanju (Tabela 3).

Koncentracije Mg u medu iz BH izmjerene su u rasponu 9,75-55,9 mg kg⁻¹

dok su u medu iz HR 2,09-68,5 mg kg⁻¹. Redosljed srednjih vrijednosti bio je (mg kg⁻¹): HR-CV (37,3) > BH-CV (37,2) > BH-B (11,3) > HR-B (5,34). Bagremov med iz BH pokazao je značajno više koncentracije Mg u odnosu na bagremov med iz HR ($P < 0,001$). U medu iz Mađarske (Czipa i sur., 2014.) i Portugala (Silva i sur., 2009.) određene su približno slične vrijednosti Mg kao i u ovome istraživanju. Med iz Argentine (Baroni i sur., 2009.) i Irske (Downey i sur., 2005.) pokazao je znatno više koncentracije dok su prijašnja istraživanja iz BH (Tanković i sur., 2017.) te HR (Bilandžić i sur., 2014., Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.), Španjolske (De Aldda-Garcilope i sur., 2012.) i Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.) pokazala niže koncentracije Mg.

Raspon koncentracija Fe u uzorcima meda iz BH kretao se između 0,38 i 1,89 mg kg⁻¹ odnosno u medu iz HR između 0,22 i 3,04 mg kg⁻¹. Izračunate srednje vrijednosti su prema redosljedu (mg kg⁻¹): HR-CV (1,57) > BH-CV (1,19) > HR-B (0,62) > BH-B (0,45). Nisu određene statistički značajne razlike u koncentracijama Fe između istih vrsta meda iz BH i HR. Više koncentracije Fe određene su u prijašnjim istraživanjima u HR (Bilandžić i sur., 2014.), Španjolskoj (De Aldda-Garcilope i sur., 2012.), Novom Zelandu (Vanhanen i sur., 2011.), Argentini (Baroni i sur., 2009.), Mađarskoj (Czipa i sur., 2014.) i Turskoj (Yarssan i sur., 2007.). Niže vrijednosti pokazala su istraživanja u medu iz Irske (Downey i sur., 2005.) dok su nedavna istraživanja iz BH (Tanković i sur., 2017.) te Hrvatske (Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.) imala približno slične vrijednosti u odnosu na ovo istraživanje.

Mangan je detektiran u svim uzorcima meda, a rasponi koncentracija su 0,21-3,54 mg kg⁻¹ u medu iz BH, odnosno 0,06-7,16 mg kg⁻¹ iz HR. Srednje vrijednosti Mn su (mg kg⁻¹): HR-CV (2,14) > BH-CV (1,62) > BH-B (0,77) > HR-B (0,15). Bagremov med iz BH pokazao je značajno višu koncentraciju Mn u odnosu na med iz HR

($P < 0,001$). Više vrijednosti Mn pokazao je med u Novom Zelandu (Vanhanen i sur., 2011.), Mađarskoj (Czipa i sur., 2014.) i BH (Tanković i sur., 2017.) naspram nađenih koncentracija ovog istraživanja. S druge strane, istraživanja u HR (Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.), Irskoj (Downey i sur., 2005.), Argentini (Baroni i sur., 2009.) i Turskoj (Yarssan i sur., 2007.) su pokazala niže koncentracije u odnosu na rezultate u ovom istraživanju.

Raspon izmjerenih koncentracija Cu u medu iz BH bio je 0,05-0,47 mg kg⁻¹ odnosno u medu iz HR 0,05-1,01 mg kg⁻¹. Izračunate srednje vrijednosti su se kretale redoslijedom (mg kg⁻¹): HR-CV (0,48) > BH-CV (0,32) > HR-B (0,07) > BH-B (0,06). Nije bilo statistički značajnih razlika između koncentracija Cu istih vrsta meda podrijetlom iz BH i HR. Koncentracije Cu određene u obje vrste meda iz HR u ovom istraživanju su značajno niže u odnosu na prijašnja istraživanja u HR (Bilandžić i sur., 2014., Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.) te koncentracije utvrđene u medu iz BH (Tanković i sur., 2017.), Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.) i Turske (Yarssan i sur., 2007.). Međutim, istraživanje u Irskoj (Downey i sur., 2005.) pokazalo je niže vrijednosti Cu, dok je istraživanje u BH (Tanković i sur., 2017.) imalo približno slične koncentracije u odnosu na ovo istraživanje.

Cink je određen u rasponima koncentracija u medu iz BH 0,32-1,72 mg kg⁻¹ odnosno HR 0,15-11,7 mg kg⁻¹. Redosljed srednjih koncentracija kretao se (mg kg⁻¹): HR-B (1,54) > BH-CV (1,43) > HR-CV (1,11) > BH-B (0,37). Nije bilo značajnih razlika u koncentracijama Zn istih vrsta meda, a različitog geografskog podrijetla. Znatno više vrijednosti Zn u odnosu na ovo istraživanje određene su u medu podrijetlom iz Mađarske (Czipa i sur., 2014.), Španjolske (De Aldda-Garcilope i sur., 2012.), Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.), Argentine (Baroni i sur., 2009.) i Turske (Yarssan i sur., 2007.) te prijašnjim istraživanjima

u BH (Tanković i sur., 2017.) i Hrvatskoj (Bilandžić i sur., 2014., Uršulin-Trstenjak i sur., 2015.).

Kobalt je detektiran samo u 4 uzroka cvjetna meda s područja BH u rasponu od 9,71 do 49,7 µg kg⁻¹. U uzrocima meda podrijetlom iz HR, Co je određen u obje vrste meda u rasponu koncentracija 13,7-94,8 µg kg⁻¹. Redoslijed srednjih vrijednosti bio je (µg kg⁻¹): HR-B (13,2) > BH-CV (9,57) > HR-CV (8,44). Usporedbom srednje koncentracije Co u medu iz BH i HR s nedavnim istraživanjem u BH (Tanković i sur., 2017.) mogu se uočiti približno slične vrijednosti. Niže vrijednosti u odnosu na ovo istraživanje izmjerene su u medu iz Argentine (Baroni i sur., 2009.) i Turske (Yarssan i sur., 2007.).

Molibden nije detektiran iznad LOD vrijednosti u medu podrijetlom iz BH, dok je u uzrocima meda iz HR određen u samo u tri uzroka (bagrem 1, cvjetni 2) u rasponu koncentracija 11,9-33,3 µg kg⁻¹. Viša srednja vrijednost određena je u medu bagrema (7,57 µg kg⁻¹) u odnosu na cvjetni med (5,97 µg kg⁻¹). Istraživanja u Mađarskoj (Czipa i sur., 2014.) i Novom Zelandu (Vanhanen i sur., 2011.) pokazala su više koncentracije Co u odnosu na med iz HR u ovom istraživanju. Suprotno od toga, u nedavnom istraživanju meda iz BH određene su niže koncentracije Co (Tanković i sur., 2017.).

Krom je izmjeren u samo tri uzorka cvjetnog meda podrijetlom iz HR u rasponu od 15,0 do 143 µg kg⁻¹, a srednja vrijednost je iznosila 15,0 µg kg⁻¹. Znatno viši sadržaj Cr određen je u medu iz Mađarske (Czipa i sur., 2014.), Italije (Perna i sur., 2014.) i Novog Zelanda (Vanhanen i sur., 2011.). Istraživanja u BH (Tanković i sur., 2017.) i Turskoj (Yarssan i sur., 2007.) pokazala su niže koncentracije u odnosu na ovo istraživanje.

S obzirom na geografsko podrijetlo iz RH i BH rezultati ovog istraživanja pokazuju statistički značajne razlike

u koncentracijama Al, Na, Mg i Mn u medu bagrema te u obje vrste ispitivanog meda za Ba i Ca. To implicira da med istog botaničkog podrijetla, no s različitim geografskih područja može sadržavati značajno različite koncentracije istih elemenata. Nisu utvrđene statistički značajne razlike u koncentracijama elemenata As, Pb, Cd, Fe, Cu i Zn u uzorcima meda. Od ispitivanih toksičnih metala (As, Cd i Pb) najviša koncentracija je zabilježena za Pb u uzorku cvjetnog meda, ali je i dalje bila unutar dopuštenih granica u skladu s BH i EU legislativom (Anonymous, 2016.). Najviše koncentracije od makroelemenata su određene za Ca, a od mikroelemenata za Mn. Zaključno se može reći da utvrđene razlike u mineralnom sastavu u medu iste vrste potvrđuju da pored cvjetnog nektara na sastav meda znatno utječe njegovo geografsko podrijetlo.

Literatura

1. 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.
2. Anon. (2016): Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani („Službeni glasnik BiH“, broj 79/16)
3. AZEREDO, L. D. C., M. A. A. AZEREDO, S. R. DE SOUZA and V. M. L. DUTRA (2003): Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins. *Food Chem.* 80, 249-254.
4. BARONI, M. V., C. ARRUA, M. L. NORES, P. FAYÉ, M. DEL PILAR DÍAZ, G. A. CHIABRANDO and D. A. WUNDERLIN (2009): Composition of honey from Córdoba (Argentina): Assessment of North/South provenance by chemometrics. *Food Chem.* 114, 727-733.
5. BILANDŽIĆ, N., M. GAČIĆ, M. ĐOKIĆ, M. SEDAK and Đ. IVANEC ŠIPUŠIĆ (2014): Major and trace elements levels in multifloral and unifloral honeys. *J. Food Comp. Anal.* 33, 132-138.
6. 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.
7. CLARKE, J. U. (1998): Evaluation of censored data methods to allow statistical comparisons among very small samples with below detection limit observations. *Environ. Sci. Technol.* 32, 177-183.
8. CZIPA, N., D. ANDRASI and B. KOVACS (2015): Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys. *Food Chem.* 175, 536-542.
9. DE ALDA-GARCILLOPE, C., A. GALLEGU-PICÓ, J. C. BRAVO-YAGÜE, R. M. GARCINUÑO-MARTÍNEZ and P. FERNÁNDEZ-HERNANDO (2012): Characterization of Spanish honeys with protected designation of origin “Miel de Granada” according to their mineral content. *Food Chem.* 135, 1785-1788.
10. DOWNEY, G., K. HUSSEY, J. D. KELLY, T. F. WALSH and P. G. MARTIN (2005): Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chem.* 91, 347-354.
11. GAJEK, O., M. GDANSKY and R. GAJEVSKA (1987): Metallic impurities in imported canned fruit and vegetables and bee honey. *Roczniki Panstwowege Zakladu Higieny* 38, 14-20.
12. IGLESIAS, M. T., C. DE LORENZO, M. DEL CARMEN POLO, P. H. MARTINALVAREZ and E. PUEYO (2004): Usefulness of amino acid composition to discriminate between honeydew and floral honeys. Application to honeys from a small geographic area. *J. Agricul. Food Chem.* 52, 84-89.
13. ORHAN, F., B. E. SEKEREL, C. N. KOCABAS, C. SACKESAN, G. ADALIOGLU, and A. TUNCER (2003): Complementary and alternative medicine in children with asthma. *Annal. Allergy Asthma Immunol.* 90, 611-615.
14. 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.
15. RASHED, M. N. and M. E. SOLTAN (2004): Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. *J. Food Comp. Anal.* 17, 725-735.
16. 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.
17. TANKOVIĆ, S., V. JELUŠIĆ, N. BILANDŽIĆ, B. ČALOPEK, M. SEDAK and J. FERIZBEGOVIĆ (2017): Concentrations of heavy metals and elements in different types of honey from the Bosnia and Herzegovina. *Vet. stn.* 48, 1-12.
18. TOPORČA, K. 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.
19. URŠULIN-TRSTENJAK, N., D. LEVANIĆ, LJ. PRIMORAC, J. BOŠNIR, N. VAHČIĆ and G. ŠARIĆ (2015): Mineral profile of Croatian honey and differences due to its geographical origin. *Czech J. Food Sci.* 33, 156-164.
20. VANHANEN, L. P., A. EMMERTZ and G. P. SAVAGE (2011): Mineral analysis of mono-floral New Zealand honey. *Food Chem.* 128, 236-240.
21. 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 elements in floral and acacia honey from Bosnia and Herzegovina and the Republic of Croatia

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

The aim of this study was to investigate the differences in the mineral composition of two honey types from Bosnia and Herzegovina (BH) and the Republic of Croatia (HR) with respect to botanical differences and geographic position. Two types of honey, acacia (*Robinia pseudoacacia* L.) and flower honey were observed from BH and HR areas. Macroelement, (Ca, Mg, Na), microelements (Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn) and toxic metals (Al, As, Ba, Cd and Pb) concentrations were determined using inductively coupled plasma with mass detection (ICP-MS). The concentrations of the elements are determined in the ranges (mg kg⁻¹, BH/HR): Al 0.18-6.25/0.31-7.28; Ca 19.9-61.2/5.97-137; Na 4.82-50.3/2.16-47.0; Mg 9.75-55.9/2.09-68.5; Fe 0.38-1.89/0.22-3.04; Mn 0.21-3.54/0.06-7.16; Cu 0.05-0.47/0.05-1.01; Zn 0.32-1.72/0.15-11.7; (µg kg⁻¹): Ba 20.7-167/8.6-251; Cd 11.2;

Pb 10.3/10.3-72.1; Co 9.71-49.7 /13.7-94.8; Mo 11.9-33.3. Chromium was determined in only three samples of honey from HR in the range of 15.0-143 µg kg⁻¹. the highest concentration of the toxic metals (As, Cd and Pb) tested was measured for Pb in a floral honey sample (72.1 µg kg⁻¹). The highest concentrations were determined for macroelement Ca, and of microelements for Mn. Considering the geographic origin of BH and HR in acacia honey, statistically significant differences were found in the concentrations of Al, Na, Mg and Mn, respectively, for acacia and flower honey for Ba and Ca. No significant differences were found in the concentrations of the elements As, Pb, Cd, Fe, Cu and Zn in terms of geographic position or origin of BH or HR.

Key words: macro elements; microelements; toxic metal; honey; Bosnia and Herzegovina; Republic of Croatia