

Nivoi makroelemenata i toksičnih elemenata u biljnim čajevima

Željko A. Mihaljev¹, Željko. N. Čupić², Milica M. Živkov-Baloš¹, Sandra M. Jakšić¹

¹Naučni institut za veterinarstvo „Novi Sad“, Novi Sad, Srbija

²Naučni institut za reprodukciju i v.o. domaćih životinja, Temerin, Srbija

Izvod

Ukupno je ispitano 14 različitih vrsta čajeva, i to: hajdučka trava, bosiljak, kantarion, pitoma nana, rastavić, kopriva, majkina dušica, kukuruzna svila, hibiskus, beli slez, kamilica, šipak-divlja ruža, vrijesak i divlja nana. Uzorci za merenje pripremljeni su metodom mikro-talasne digestije, a merenje je izvršeno sledećim metodama: masenom spektrometrijom sa indukovano spregnutom plazmom (Cd, Hg, Pb, As i Sb); atomskom apsorpcionom spektrometrijom (Mg); emisionom plamenom fotometrijom (Ca, K i Na) i spektrofotometrijom (P). Intervali varijacija (mg/kg) za makroelemente bili su: Ca (2738–35399); P (1545–6264); Mg (1647–7816); Na (293–10629) i K (9683–33985), a za toksične elemente: Cd (0,014–0,645); Hg (<0,001–0,017); Pb (0,064–1,340); As (0,030–0,544) i Sb (0,004–0,068). Treba istaći tri uzorka: hajdučka trava i dva uzorka kantariona u kojima je izmerena vrednost Cd (0,499±±0,001; 0,539±0,002 i 0,645±0,003 mg/kg, redom) veća od 0,3 mg/kg, a koja predstavlja preporučeni dozvoljeni gornji nivo Cd u osušenom biljnom materijalu. Primenjena je Ward metoda hijerarhijske klaster analize, u cilju grupisanja biljnih čajeva po količini toksičnih elemenata.

Ključne reči: biljni čajevi, makroelementi, toksični elementi, ICP-MS, AAS.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Mineralne materije u životu biljaka imaju višestruku ulogu. Sadržaj minerala u suvoj materiji biljaka u proseku se kreće od 1–6%. U biljkama se nalaze u vidu jona, neorganskih i organskih soli i ugrađeni u razna organska jedinjenja [1]. Učestvuju u katalizi brojnih hemijskih reakcija biljaka. S obzirom na zastupljenost u izgradnji biljaka, grupišu se na: makro, mikro i ultramikroelemente. U makroelemente se ubrajaju: C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, S, Na, Si i Cl i njihov sadržaj, ako se izuzmu C, O i H, u suvoj materiji biljaka u proseku se kreće od 2–60 mg/g. Sadržaj mikroelemenata (Cu, Zn, B, Mn i dr.) u suvoj materiji biljaka je manji od 1 mg/g i obično je veći od 1µg/g, dok je sadržaj ultramikroelemenata (J, Se, Mo i dr.) manji od 1µg/g [2]. Treba istaći, da ovakva podela ne odražava njihovu ulogu u metabolizmu biljaka. Tako, jedna grupa elemenata (teški metali), među kojima ima i esencijalnih mikroelemenata (Fe, Zn, Cu, Mn, Co i dr.) pri većim koncentracijama deluju toksično na biljke, a što se manifestuje u poremećaju jednog ili većeg broja metaboličkih i/ili hemijskih reakcija [3]. Količina mineralnih materija u biljkama znatno varira i ovo variranje često je veće nego kod pojedinih grupa organskih materija [4]. Varijacije u sadržaju mineralnih materija u biljkama, posledica su različitih faktora od kojih su najvažniji: biljna vrsta, starost zasada, pedološke karakteristike zemljišta i primena agrotehničkih mera [5–7].

Prepiska: Ž. Mihaljev, Naučni Institut za veterinarstvo „Novi Sad“, Rumenački put 20, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: zeljko@niv.ns.ac.rs

Rad primljen: 24. april, 2013

Rad prihvaćen: 9. april, 2014

NAUČNI RAD

UDK 633.88:663.95.519.237.8:543

Hem. Ind. 69 (2) 143–153 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND130424029M

Kada su u pitanju agrotehničke mere, prvenstveno se misli na upotrebu pesticida i veštačkog đubriva. Tako, korišćenje bakarnih fungicida, uzrokuje prisustvo neželjenih koncentracija bakra i povećava akumulaciju olova i kadmijuma u crnom čaju [8].

Biljke su direktan ili indirektan izvor minerala u ljudskoj ishrani. Poseban značaj za čoveka imaju biljne vrste koje služe za dobijanje fitopreparata u farmaceutskoj industriji u formi monokomponentnih čajeva ili čajnih mešavina, koje imaju veliku primenu u tradicionalnoj medicini. Kao izvor za dobijanje lekovite sirovine služe samonikle biljke iz prirode (preko 200), odnosno plantažno gajene biljke kojih ima oko 30 [9]. Lekovite biljke se uglavnom koriste u formi čajeva. Čaj je najpopularniji napitak u svetu, čije se konzumiranje zbog nekoliko esencijalnih sastojaka smatra blagotvornim. Bez obzira da li se radi o crnom, zelenom ili nekom „biljnom čaju“, ovo piće je veoma prisutno u svakidašnjem životu ljudi, a na to ukazuje i njegova velika proizvodnja i potrošnja. Hemijski sastav čajeva je veoma složen i u njima nalazimo flavonoide, alkaloidne, enzime, minerale, elemente u tragovima i drugo [10]. U Srbiji, čajevi se uglavnom pripremaju od aromatičnih biljnih vrsta, koje sadrže etarska ulja, koja osim što su lekovita, imaju prijatan ukus i miris. Ljudski organizam ima potrebu za mineralima unutar odgovarajućih koncentracija, radi normalnog održavanja životnih funkcija. U skladu s tim deficit ili višak esencijalnih teških metala (Fe, Cu, Zn, Co, Mn i Mo), u ishrani može izazvati štetne efekte u organizmu [11,12]. Takođe, toksični elementi (Hg, As, Pb i Cd) koji su prisutni u nekim biljkama, mogu teško oštetiti hemopoetski, imuni, nervni i reprodukc-

tivni sistem. Ovi elementi imaju svojstvo da se akumuliraju, jer ne mogu u potpunosti da se ekskretuju iz organizma [10]. Upravo zbog toga, sadržaj teških metala je jedan od kriterijuma za korišćenje biljnog materijala u proizvodnji tradicionalnih lekova i biljnih infuzija [13].

Primena intenzivnih agrotehničkih mera u savremenoj poljoprivrednoj proizvodnji, blizina industrijskih postrojenja, rudnika, saobraćajnica, neminovno dovodi do kontaminacije zemljišta i biljaka sa pesticidima i teškim metalima. Zbog ovoga nameće se potreba stalne i organizovane kontrole zdravstvene ispravnosti biljaka koje se koriste kao sirovina u farmaceutskoj industriji.

Ispitivanje uzoraka različitih biljnih čajeva, uzetih iz maloprodajnih objekata sa područja grada Novog Sada, kao i uzoraka sa prirodnih staništa (region istočne Srbije, lokalitet I i II), imala su za cilj određivanje sadržaja različitih elemenata, a posebno toksičnih elemenata, kako bi se dobio uvid u bezbednost ovih fitoproduziva, a imajući u vidu njihovu široku primenu u narodnoj terapiji i potencijalnu mogućnost da akumuliraju toksične elemente.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Uzorci čajeva su prikupljeni iz maloprodajnih objekata sa područja Novog Sada, u njihovom originalnom pakovanju (uzorci 1 do 13), a 3 uzorka lekovitog bilja (uzorci 14 do 16) su uzorkovani sa prirodnih staništa (region istočne Srbije; lokalitet I i II). Iz tabele 1 je vidljivo da se radi o biljnim čajevima čija je primena među stanovništvom Srbije veoma raširena i popularna u narodnoj medicini.

Metode rada

Uzorci za merenje pripremljeni su metodom mikrotalasne digestije u sistemu Ethos, Microwave Labstation, Milestone [15]. Razaranje je izvršeno sa 8 ml razblažene HNO_3 (2:1) i 2ml H_2O_2 (30%) na $t_{\text{max}} = 180$ °C. Zadati program mikrotalasne digestije ukupno je trajao 30 min. sa maksimalnom snagom od 1000 W. Arsen (He-M, IT 1 s/P), kadmijum (NoG-M, IT 1 s/P), antimon (NoG-M, IT 0.1 s/P), živa (NoG-M, IT 1 s/P) i olovo (NoG-M, IT 0.1 s/P) određeni su tehnikom indukovano-spregnute plazme sa masenom spektrometrijom na instrumentu Agilent ICP-MS 7700 preko izotopa: ^{75}As , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{201}Hg i ^{208}Pb . Magnezijum ($\lambda = 202,6$ nm), je određen atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom na instrumentu Varian SpectrAA-10 uz korišćenje D_2 -lampe kao background korektora. Natrijum ($\lambda = 330,3$ nm), kalijum ($\lambda = 766,5$ nm) i kalcijum ($\lambda = 422,7$ nm) određeni su metodom emisije plamene fotometrije (Jenway PFP7), a fosfor ($\lambda = 430,0$ nm) je određen spektrofotometrijski (Anthelie Advanced, Secomam). Za sve kalibracione krive korišćeni su certifikovani standardi AccuTrace™ Reference Standard (USA) koncentracije 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Za utvrđivanje efikasnosti mikrotalasne digestije (tabela 2) korišćeni su sertifikovani referentni materijali: STRAW (IPE 881) i Wheat Flour (NCS ZS 80002b).

Merenje svakog uzorka vršeno je tri puta. Izmerene vrednosti sadržaja elemenata u uzorcima biljnih čajeva, izražene su u mg/kg suve materije pošto je prethodno u svakom biljnom čaju određen sadržaj vlage sušenjem određene količine uzorka na 105 °C.

Tabela 1. Nazivi lekovitih biljaka i delovi biljaka koji su korišćeni u ispitivanju [9,14]

Table 1. The names of medicinal plants and plant parts used in research [9,14]

Red. broj	Biljka	Latinski naziv biljke (Familija)	Lekoviti deo
1	Hajdučka trava	<i>Achillea millefolium</i> L. (Asteraceae)	Cela biljka
2	Bosiljak	<i>Ocimum basilicum</i> L. (Lamiaceae)	Cela biljka
3	Kantarion	<i>Hypericum perforatum</i> L. (Hypericaceae)	Cela biljka
4	Pitoma nana	<i>Mentha x piperita</i> L. (Lamiaceae)	List
5	Rastavić	<i>Equisetum arvense</i> L. (Equisetaceae)	Cela biljka
6	Kopriva	<i>Urtica dioica</i> L. (Urticaceae)	Koren
7	Kopriva	<i>Urtica dioica</i> L. (Urticaceae)	List
8	Majkina dušica	<i>Thymus serpyllum</i> L. (Lamiaceae)	Cela biljka
9	Kukuruz	<i>Zea mays</i> , <i>Maydis stigma</i> (Poaceae)	Svila
10	Hibiskus	<i>Hibiscus sabdariffa</i> L. (Malvaceae)	Cvet
11	Beli slez	<i>Althaea officinalis</i> L. (Malvaceae)	Koren
12	Kamilica	<i>Matricaria chamomilla</i> L. (Asteraceae)	Cvet
13	Šipak, divlja ruža	<i>Rosa canina</i> L. (Rosaceae)	Plod
14	Vrijesak	<i>Satureja montana</i> L. (Lamiaceae)	Cela biljka
15	Kantarion	<i>Hypericum perforatum</i> L. (Hypericaceae).	Cela biljka
16	Divlja nana	<i>Mentha spicata</i> L. (Lamiaceae)	Cela biljka

Tabela 2. Efikasnost mikrotalasne digestije i limiti detekcije dobijeni merenjem dva sertifikovana referentna materijala
 Table 2. Certified and measured values for two certified reference food materials. recoveries are dependent on digestion efficiency as well as analytical accuracy

Ispitivani element	Sertifikovana vrednost, µg/g	Izmerena vrednost, µg/g	Prinos, %	Granica detekcije, µg/g
¹¹¹ Cd ^a	0.150±0.040	0.141±0.039	94	0.001
²⁰¹ Hg ^b	0.082±0.072	0.075±0.059	92	0.001
²⁰⁸ Pb ^a	0.340±0.130	0.356±0.116	105	0.001
⁷⁵ As ^a	0.320± 0.070	0.333±0.077	104	0.001
Mg ^a	616±44	579±39	94	1
Ca ^a	402±31	370±25	92	25
K ^a	2370±101	2451±110	103	1
Na ^a	8.30±1.10	7.57±0.91	91	1
P ^a	1770±100	1699±88	96	100

^aCertified Reference Material: 202-ZC 80002b-Wheat Flour, China National Analysis Center; ^bcertified Reference Material: IPE 881, Wheat Straw, Wageningen University, Environmental Sciences

Statistička obrada podataka

Obuhvata određivanje osnovnih parametara statističke analize: aritmetička sredina i standardna devijacija (SD). Grupisanje biljnih čajeva obzirom na sadržaj toksičnih elemenata izvršeno je na osnovu Wardove metode hijerarhijske klaster analize, primenjene na standardizovane podatke, na osnovu Euklidskog odstojanja. Vizuelizacija klasterovanja data je pomoću dendrograma [16]. Takođe određeni su koeficijenti korelacije unutar sadržaja toksičnih elemenata u uzorcima biljnih čajeva. Pri ovome korišćen je softverski program Statistika-10, Stat Soft, Inc.

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 3 dati su rezultati merenja sadržaja makroelemenata u ispitivanim čajevima.

Makroelementi imaju veliki značaj za biljke, životinje i čoveka. Kalcijum, fosfor, magnezijum i kalijum spadaju u neophodne makroelemente za više biljke, dok se natrijum ubraja u korisne elemente [1,2]. Prosečan sadržaj Ca, Mg, P, K i Na u suvoj materiji biljaka iznosi: 0,5; 0,2; 0,2; 1,0 i 0,01 do 2%, redom [2,17]. Rezultati našeg istraživanja ukazuju na prisustvo visokog sadržaja makroelemenata u biljnim čajevima, što je bilo i očekivano. Ovo ukazuje na povećane potrebe biljaka za ovim elementima i samim tim na njihov značaj za biljni organizam. Takođe, ovo implicira i njihovu veliku mobilnost, bioraspoloživost u zemljištu i dobru

Tabela 3. Sadržaj makroelemenata u uzorcima biljnih čajeva (aritmetička sredina±SD), mg/kg suve materije
 Table 3. Content of macroelements in the herbal teas samples (mean±SD), mg/kg dry matter

Red. broj	Biljka	Element				
		Ca	P	Mg	Na	K
1.	Hajdučka trava, cela biljka	6191±99	3220±71	2573±23	293±2,64	23218±302
2.	Bosiljak, cela biljka	17780±284	4107±90	7816±171	2526±30	33985±544
3.	Kantarion, cela biljka	2947±47	2304±50	1647± 28	1188±30	9683±106
4.	Pitoma nana, list	14833±237	3706±82	5927±154	1691±17	20261±182
5.	Rastavić, cela biljka	15477±248	2476±54	6464±123	1279±2,56	26954±216
6.	Kopriva, koren	7603±122	3890±86	3048±55	10629±85	19068±400
7.	Kopriva, list	35399±566	6264±138	7578±68	932±15	32713±164
8.	Majkina dušica, cela biljka	8076±129	1876±41	2339±86	1191±14	16672±11
9.	Kukuruz, svila	2738±43	4680±103	1909±29	2249±14	25045±225
10.	Hibiskus, cvet	11099±178	2209±49	4332±30	5161±26	25865±284
11.	Beli slez, koren	4031±64	3273±72	3946±35	2197±6,60	10541±126
12.	Kamilica, cvet	9645±154	5975±132	3588±47	2461±30	26681±374
13.	Šipak, plod	6401±102	1545±34	2394±17	3033±6,07	16546±248
14.	Vrijesak, cela biljka	21088±337	1949±43	5566±61	1804±20	18711±224
15.	Kantarion, cela biljka	6002±96	4207±93	2470±42	1188±37	14824±430
16.	Divlja nana, cela biljka	10794±173	5092±112	1936±54	688±8	22540±383

apsorpciju preko korenog sistema. Iz zemljišta se apsorbuju u jonskoj formi: Ca^{2+} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ , pri čemu dolaze do izražaja mehanizmi kompeticije i antagonizama među različitim jonima [17,18]. Sadržaji Ca, P, Mg, K i Na u našim zemljištima variraju. Treba istaći da se unošenjem veštačkih đubriva, značajno utiče na njihovu koncentraciju u zemljištu. Maksimalne vrednosti sadržaja za Ca i P od 35399, odnosno 6264 mg/kg, izmerili smo u čaju od lista koprive, a maksimalnu vrednost za Na od 10629 mg/kg u korenu koprive. Maksimalne vrednosti za K i Mg od 33985, odnosno 7816 mg/kg, izmerene su u čaju od bosiljka (cela biljka). Treba posebno istaći, visoki sadržaj K u skoro svim analiziranim uzorcima biljnih čajeva, što ukazuje na primenu veštačkih đubriva i na njegovu bioraspoloživost u datim zemljištima. Kalijum se usvaja za sve vreme rasta biljaka, nešto intenzivnije u početku, a usporava se pri završetku vegetacije. Sadržaj K u našim zemljištima varira od 0,5–3% [17]. Kalijum u svim analiziranim uzorcima pokazuje najmanje varijacije, dok natrijum ima najveće varijacije usled velikog raspona između maksimalne (10629 mg/kg) i minimalne vrednosti sadržaja (293 mg/kg) u uzorcima biljnih čajeva. To je posledica velike pokretljivosti Na u zemljištu i činjenice da se ovaj element lako ispira iz tla. Naime zemljište ima slabu adsorptivnu moć prema natrijumu [17].

Upoređivanjem sadržaja makroelemenata u čaju pitome nane (list) i čaju divlje nane (cela biljka) sa prirodnog staništa, ističe se visoki sadržaj Mg u listu pitome nane, što se objašnjava njegovom velikom koncentracijom u sastavu hlorofila. Takođe upoređivanjem biljnih čajeva: cele biljke kantariona uzorak 3 i uzorak 15, uočava se da uzorak lekovite biljke sa prirodnog staništa (uzorak 15), sadrži višu koncentraciju makroelemenata. Posebno se ističe i viši sadržaj Ca i K, dok je sadržaj Na isti.

Ražić i saradnici u svom radu iz 2006. godine [19], analizirajući lekovito bilje i zemljište, izmerili su u listu mente (nane) i bosiljku sadržaj za Ca i Mg čije vrednosti korespondiraju sa našim rezultatima, dok su vrednosti za K niže u odnosu na naše rezultate merenja.

Kékedy-Nagy i Ionescu analiziraju 16 elemenata u 14 komercijalnih biljnih čajeva uz primenu plamene atomske emisije spektrometrije i atomske absorpcione spektrometrije [20]. Sadržaj Ca u kamilici i koprivi korespondira sa našim rezultatima, dok je u pitomoj nani sadržaj Ca koji smo mi izmerili tri puta veći. Sadržaj Mg u sva tri spomenuta biljna čaja, je u saglasnosti sa rezultatima našeg merenja. U slučaju koprive za upoređivanje sadržaja Ca i Mg uzimali smo naš uzorak kopriva (list). Sadržaj K u kamilici je dva puta manji u odnosu na naša merenja. Posebno treba istaći sadržaj Na, gde se vrednosti razlikuju za red veličine. Naime rezultati naših ispitivanja ukazuju na viši sadržaj Na u spomenutim biljnim čajevima, što se verovatno može objasniti razli-

čitim pedološkim karakteristikama zemljišta i primenom veštačkih đubriva.

Ražić i saradnici u radu iz 2005. godine određuju pored ostalih elemenata i sadržaj K, Ca i Mg u 26 uzoraka lekovitog bilja uzgajanog u Srbiji [21]. U uzorcima: pitoma nana (list), kamilica (cvet), kopriva (list), kopriva (koren), kantarion (cela biljka), beli slez (koren), hajdučka trava (cela biljka) i bosiljak (cela biljka); izmerene vrednosti za K, Ca i Mg su u saglasnosti sa rezultatima naših ispitivanja, uz manje varijacije. Pri tome, treba istaći uzorak koprive (list), gde smo mi izmerili vrednost za Ca od 35399 mg/kg, što je dva puta više u odnosu na rezultat spomenutih autora od 1,68%, tj. 16800 mg/kg. S druge strane, u uzorku kamilice (cvet), spomenuti autori su za K izmerili vrednost od 5,89% (58900 mg/kg), što je dva puta više u odnosu na naš rezultat merenja od 26681 mg/kg suve materije. Razlog verovatno leži u primeni agrotehničkih mera.

Gjorgieva i saradnici u radu mere elemente: Zn, Cu, Fe, Cr, Ca, K, Li, Mg i Na, u četiri lekovite biljke sa planine Plačkovica [22]. Maksimalne vrednosti kalcijuma i magnezijuma su izmerili u koprivi (list) i to: $23279,56 \pm 7,59$, odnosno $4296,66 \pm 1,07$ mg/kg, što je manje u odnosu na naše rezultate, kada je u pitanju ovaj biljni čaj.

Maksimalne vrednosti za K i Na izmerene su u kamilici: $28173,24 \pm 1,66$ i $457,59 \pm 1,02$ mg/kg, redom. Sadržaj K je u skladu sa našom vrednošću kada je u pitanju kamilica, dok sadržaj Na u našem slučaju ima veću vrednost (2461 ± 30 mg/kg). Ove razlike u sadržajima Ca, Mg i Na verovatno su uzrokovane prirodom uzoraka. U našem ispitivanju uzorci su bili uzgajane lekovite biljke.

Ražić i saradnici u radu iz 2008. godine [23] određuju pored ostalih elemenata i sadržaj K, Ca i Mg u kamilici (cvet) i hajdučkoj travi (cela biljka). Sadržaj Ca i Mg, u obe lekovite biljke, je u saglasnosti sa rezultatima našeg merenja. Međutim, rezultati naših ispitivanja ukazuju na znatno viši sadržaj K.

Na osnovu rezultata naših istraživanja, može se konstatovati da ispitivani biljni čajevi predstavljaju dobar izvor makroelemenata za čoveka.

U tabeli 4 dati su rezultati merenja toksičnih elemenata u ispitivanim čajevima.

Kadmijum, olovo, živa, arsen i antimon su fiziološki nekorisni, nepotrebni i toksični [24]. Za ovu grupu elemenata često se koristi izraz "teški metali", koji obuhvata i esencijalne teške metale (Cu, Fe, Mn, Ni, Zn i drugi), koji su u vrlo malim količinama neophodni za živi svet. Teški metali (Pb, Cd, Cu, Cr i drugi), kao polutanti u radnoj i životnoj sredini su ozbiljan zdravstveni i ekološki problem zato što su toksični, nisu razgradivi i imaju dugo poluvreme života u zemljištu [25]. Plodna zemljišta snabdevaju biljke skoro svim hemijskim elementima, koji su im potrebni za rast. Pri tome zemljišta mogu predati biljkama i toksične elemente (Hg, Pb i Cd)

Tabela 4. Sadržaj toksičnih elemenata u uzorcima biljnih čajeva (aritmetička sredina±SD), mg/kg suve materije
Table 4. Content of toxic elements in the herbal teas samples (mean±SD), mg/kg dry matter

Red. broj	Biljka	Element				
		Cd	Hg	Pb	As	Sb
1.	Hajdučka trava, cela biljka	0,499±0,001	0,012±0,001	0,373±0,004	0,045±0,002	0,014±0,001
2.	Bosiljak, cela biljka	0,076±0,001	0,004 ±0,001	0,416±0,003	0,277±0,003	0,017±0,001
3.	Kantarion, cela biljka	0,539 ±0,002	0,006±0,001	0,207±0,001	0,031±0,001	0,010±0,001
4.	Pitoma nana, list	0,042±0,001	0,017±0,001	0,715±0,001	0,215±0,003	0,028±0,001
5.	Rastavić, cela biljka	0,048±0,001	0,001±0,001	0,323±0,002	0,544±0,003	0,010±0,001
6.	Kopriva, koren	0,030±0,001	0,014±0,001	1,048±0,004	0,253±0,003	0,068±0,001
7.	Kopriva, list	0,024±0,001	0,013±0,001	1,050±0,008	0,143±0,001	0,044±0,020
8.	Majkina dušica, list	0,257±0,001	0,009±0,001	1,340±0,006	0,270±0,001	0,020±0,001
9.	Kukuruz, svila	0,027±0,001	0,008±0,001	0,500±0,006	0,100±0,001	0,015±0,001
10.	Hibiskus, cvet	0,118±0,001	<0,001± 0,001	0,286±0,001	0,043±0,001	0,005±0,001
11.	Beli slez, koren	0,044±0,001	<0,001± 0,001	0,064±0,002	0,030±0,001	0,004±0,001
12.	Kamilica, cvet	0,146±0,001	<0,001± 0,001	0,090±0,001	0,038±0,001	0,010±0,001
13.	Šipak, plod	0,014±0,001	<0,001± 0,001	0,292± 0,001	0,071± 0,002	0,007± 0,001
14.	Vrijesak, cela biljka	0,020±0,001	0,011±0,001	0,358±0,001	0,118±0,001	0,015±0,001
15.	Kantarion, cela biljka	0,645±0,003	<0,001± 0,001	0,354±0,002	0,109±0,004	0,012±0,001
16.	Divlja nana, cela biljka	0,026±0,001	<0,001± 0,001	0,459±0,003	0,060±0,003	0,015±0,001

ili pak visoke koncentracije drugih elemenata koje mogu biti toksične (Cu, Co, Cr, Ni i drugi) [26]. Dodatni izvori kontaminacije biljaka teškim metalima su atmosferske padavine, zaštitna hemijska sredstva, đubriva, industrijska postrojenja, termoelektrane, blizina rudnika i frekventnih saobraćajnica.

Kadmijum, je već u vrlo niskim koncentracijama veoma otrovan za žive organizme, a smatra se da ima i kancerogena svojstva [26]. Prosečan sadržaj Cd u zemljištima Vojvodine iznosi 0,63 mg/kg [27], a što je ispod zakonskog limita od 3 mg/kg [28]. Biernacka i Maluszynski iznose podatke sadržaja Cd u zemljištu Poljske, koji za nezagađene regione iznosi 1,4–3,2 mg/kg, a za regione koji su pod jakim antropološkim uticajem sadržaj iznosi 4,6–64,0 mg/kg suvog zemljišta [29]. Kadmijum usvojen iz hranjive podloge uglavnom se zadržava u korenu biljke. Joni Ca²⁺ i Zn²⁺ inhibiraju usvajanje kadmijuma. Prosečna koncentracija Cd u razvijenim listovima biljaka iznosi 0,05–0,2 mg/kg [30]. Akumulacija Cd u biljkama može da dovede do njihovog usporenog rasta, oštećenja korenog sistema, hloroze lišća i pojave crvenomrkih ivica na lišću [26]. Veliku opasnost predstavljaju gljive, koje mogu da sakupljaju Cd u visokim koncentracijama. Tako šampinjoni mogu da akumuliraju i do 6 mg Cd/kg [11]. Osnovni izvori zagađivanja zemljišta kadmijumom su: atmosferska depozicija, industrijski i komunalni otpad, fosfatna đubriva, kanalizacijski mulj, rude i topionice cinka [24].

Maksimalna vrednost Cd od 0,645±0,003 mg/kg, izmerena je u uzorku broj 15 – kantarion (lokalitet II), a minimalna 0,014±0,001 mg/kg suve materije u plodu šipka (uzorak broj 13). U tri uzorka: hajdučka trava (1) i kantarion (3 i 15), je izmerena vrednost Cd veća od 0,3

mg/kg, koja je predložena kao limit za suvi biljni materijal od strane Svetske zdravstvene organizacije-WHO [31]. Izmerene vrednosti Cd u uzorcima hajdučka trava (1), kantarion (3) i kantarion (15) su: 0,499±0,001; 0,539±0,002 i 0,645±0,003 mg/kg, respektivno. Uzorak divlje nane (16) sa lokaliteta II, sadrži 0,026±0,001 mg/kg Cd, te na osnovu toga možemo zaključiti da se ne radi o atmosferskom depozitu ili sastavu zemljišta, kao uzroku povišenog sadržaja kadmijuma u uzorku kantariona sa istog lokaliteta (15), već da je verovatno došlo do kontaminacije pri branju ili transportu dotičnog biljnog čaja. U slučaju druga dva uzorka: hajdučka trava (1) i kantarion sa tržišta Novog Sada (3), povišeni sadržaj Cd se može objasniti primenom fosfatnih đubriva pri gajenju biljnih čajeva [24]. Ražić i Kuntić su ispitivali sadržaj Cd u uzorcima nane, kamilice i šipka. Vrednosti sadržaja Cd u uzorcima nane (orig. pakovanje) i rasutom uzorku su: 0,098; 0,076 i 0,040 mg/kg redom [10], što je u saglasnosti sa rezultatima naših ispitivanja, uz manja odstupanja: 0,042±0,001 (orig. pakovanje) i 0,026±0,001 mg/kg (divlja nana-16). Izmerene vrednosti Cd u uzorcima kamilice od 0,132 (orig. pakovanje) i 0,179 mg/kg (rasuto stanje), su u saglasnosti sa rezultatom naših ispitivanja (0,146±0,001 mg/kg). Izmerene vrednosti Cd u uzorcima šipka (orig. pakovanje) i u rasutom stanju od 0,030 i 0,054 mg/kg, redom, su nešto više u odnosu na našu izmerenu vrednost (0,014±0,001 mg/kg). Ražić i saradnici [23] su izmerili sadržaj Cd u uzorku hajdučke trave od 0,24 mg/kg, što je dva puta manje u odnosu na našu vrednost (0,499 mg/kg). Gentscheva i saradnici su u uzorcima kamilice i hibiskusa, izmerili vrednosti za sadržaj

Cd: $0,45 \pm 0,02$ i $0,14 \pm 0,01$ mg/kg, redom [32]. Izmerena vrednost za Cd u hibiskusu, je u saglasnosti sa rezultatom naših ispitivanja ($0,118 \pm 0,001$ mg/kg), dok vrednosti u kamilici odstupaju. U ovom merenju spomenuti autori koriste metodu elektrotermalne atomske apsorpcione spektrometrije (ETAAS).

Živa (Hg), je jedan od najjačih otrova među teškim metalima. U organskim jedinjenjima ima izražena mutagena i teratogena svojstva [26]. Osnovni mineral Hg u prirodi je cinobarit-HgS. Značajan izvor žive u površinskim slojevima zemljišta je atmosferski depozit, koji sa ljudskom aktivnošću postaje sve značajniji. Upotrebom mineralnih đubriva, otpadnih muljeva, kreča i fungicida, povećava se koncentracija Hg u zemljištu. Živa se unosi u atmosferu sagorevanjem fosilnog goriva, preko vulkanskih erupcija i industrijskih procesa. Uobičajena vrednost sadržaja Hg u zemljištima kreće se u opsegu $0,03$ – $0,06$ mg/kg [33]. Sadržaj Hg u ispitivanim zemljištima Vojvodine je varirao od $0,010$ – $0,054$ ppm [17]. Novijim studijama, Hg u uzorcima zemljišta u Vojvodini nije utvrđena [27]. Biljke lako apsorbuju živu iz hranljivih rastvora, koja se zatim prenosi na celu biljku [11]. Živa narušava građu biomembrana i menja aktivnost enzima, čime narušava promet materije i inhibira rast i razviće biljaka [34]. Maksimalno dozvoljen sadržaj Hg u zemljištu Republike Srbije je 2 mg/kg zemlje [28]. Maksimalna vrednost od $0,017 \pm 0,001$ mg/kg je izmerena u uzorku pitome nane-list (4), a minimalna od $<0,001 \pm 0,001$ mg/kg u uzorcima: hibiskus (10), beli slez (11), kamilica (12), šipak (13), kantaron (15) i divlja nana-cela biljka (16). Kowalski i Kucharski, 2007, u svom radu iznose rešenje Ministarstva zdravlja u Poljskoj, u kojem dozvoljena količina Hg u čaju iznosi $0,02$ mg/kg [35]. Nacionalna regulativa u Kanadi, u sirovom lekovitom bilju i konačnim biljnim proizvodima, za sadržaj žive propisuje limite od $0,2$ ppm i $0,02$ mg/dan, redom [36]. Na osnovu iznetog, može se konstatovati da su vrednosti sadržaja Hg u analiziranim uzorcima biljnih čajeva manje u odnosu na gore spomenute literaturne vrednosti. Vrednosti sadržaja Hg u uzorcima nane ($0,010$ i $0,014$ mg/kg); kamilice ($0,001$ i $0,025$ mg/kg); i šipka (nije detektovano), koje su izmerili Ražić i Kuntić [10], u saglasnosti su sa našim rezultatima. Kowalski i Kucharski, ispitivali su sadržaj Hg u 55-različitih biljnih proizvoda. Između ostalog, izmerili su sadržaj Hg u kukuruznoj svili, nani (list), koprivi (list), kantarionu (cela biljka), hajdučkoj travi (cela biljka) i majkinoj dušici (cela biljka) [35]. Izmerene vrednosti u kukuruznoj svili ($0,0040 \pm 0,0001$ mg/kg); nani-list ($0,0136 \pm 0,0010$ mg/kg); koprivi-list ($0,0096 \pm 0,0008$ i $0,0109 \pm 0,0005$ mg/kg); kantarionu-cela biljka ($0,0054 \pm 0,0003$ mg/kg), hajdučkoj travi-cela biljka ($0,0077 \pm 0,0011$ mg/kg) i majkinoj dušici-cela biljka ($0,0061 \pm 0,0006$ mg/kg), su u saglasnosti sa rezultatima naših ispitivanja.

Olovo (Pb), je otrovno za ljude i životinje, a u većim koncentracijama ometa rast biljaka. Olovo se smatra

jednim od glavnih zagađivača životne sredine. U prirodi uglavnom dolazi u formi sulfida, kao mineral galenit (PbS). Prosečan sadržaj Pb u zemljištima Vojvodine iznosi $17,17$ [17], odnosno $34,6$ mg/kg [27]. Dozvoljena količina Pb u zemljištu, određena nacionalnom regulativom iznosi 100 ppm [28]. Biernacka i Maluszyński iznose vrednosti olova u zemljištima Poljske. Sadržaj Pb u nezagađenim zemljištima se kretao od 40 – 124 mg/kg suve zemlje [29]. Izvori olova u zemljištu, pa prema tome i u biljkama mogu biti atmosferski depozit, izduvni gasovi vozila, otpadni muljevi, rudnici i topionice. Biljke usvajaju Pb iz zemljišta, vode i atmosferskih taloga, i to u vidu Pb^{2+} ili organskih jedinjenja (Pb-tetraetil i drugo). Mehanizam usvajanja ovog elementa nije još uvek dovoljno poznat. U većim koncentracijama inhibira izduživanje korena, rast lisne površine i intenzitet fotosinteze [34]. Sadržaj olova u ispitivanim uzorcima biljnih čajeva kretao se u intervalu od $0,064 \pm 0,002$ (min.) do $1,340 \pm 0,006$ mg/kg (maks.). Maksimalna vrednost je izmerena u uzorku majkine dušice-cela biljka (8), a minimalna u uzorku belog sleza-koren (11). Nešto veći sadržaji Pb su izmereni u uzorcima: broj 4, pitoma nana-list ($0,715 \pm 0,001$ mg/kg); broj 6, kopriva-koren ($1,048 \pm 0,004$ mg/kg) i broj 7, kopriva-list ($1,050 \pm 0,008$ mg/kg). Na osnovu vrednosti izmerenog Pb, a imajući u vidu maksimalno dozvoljenu vrednost (MDV) od 10 mg Pb/kg u biljnom materijalu, koji je propisan od strane WHO, možemo zaključiti da je sadržaj Pb u ispitivanim čajevima ispod MDV [31]. Gentscheva i saradnici mere sadržaj olova u uzorcima kamilice i hibiskusa [32]. Izmerene vrednosti Pb: $1,40 \pm 0,05$ (kamilica) i $0,78 \pm 0,05$ mg/kg (hibiskus) se razlikuju od rezultata dobijenih u našem istraživanju. Ražić i Kuntić [10], pored ostalog, ispitivali su sadržaj Pb u uzorcima nane, kamilice i šipka. Sadržaj Pb u nani (rasuto stanje), od $0,580$ mg/kg, je u saglasnosti sa rezultatom naših ispitivanja za uzorak nane sa lokaliteta II (16) od $0,459 \pm 0,003$ mg/kg, dok se vrednosti sadržaja Pb u uzorcima kamilice i šipka značajno razlikuju. Tako, izmerena vrednost u uzorku kamilice (originalno pakovanje), od $0,856$ mg/kg, se značajno razlikuje u odnosu na naš rezultat od $0,090 \pm 0,001$ mg/kg. Izmerene vrednosti Pb u uzorcima čajeva su ispod vrednosti MDK koja je propisana nacionalnom zakonskom regulativom (maks. 5 mg/kg za domaći čaj) [37].

Arsen u izgradnji zemljine kore učestvuje sa $1,5$ ppm [26]. Zbog velike toksičnosti, važan je element za ocenu kvaliteta životne sredine. U prirodi dolazi u formi sulfida As_4S_4 i As_2S_3 . Njegovo ponašanje u zemljištu slično je fosforu [17]. Pokretljivost i fitotoksičnost As je veća u peskovitim u odnosu na glinena zemljišta [38]. Sadržaj arsena u poljoprivrednim zemljištima se kreće u opsegu od $0,1$ – 50 mg/kg, a uobičajena vrednost je 1 – 20 mg/kg [33]. Prosečna vrednost As u zemljištu Vojvodine iznosi $2,19$ mg/kg [17], ili pak nije utvrđen [27]. Maksimalno dozvoljena koncentracija za As u zemljištu Srbije je do

25 mg/kg zemlje [28]. Izvori As u zemljištu, pa prema tome i u biljkama su herbicidi, fosforna đubriva, atmosferski depozit, topionice bakra i otpadni muljevi. Sadržaj arsena u biljkama je obično znatno niži nego u zemljištu i nije neophodan za biljke. Jedan broj autora ukazuje na stimulativno delovanje niskih koncentracija As na rast korena. Međutim, visoka koncentracija As ima negativan efekat [34]. Normalna koncentracija As u razvijenim listovima različitih biljnih vrsta iznosi 1-1,7 ppm/po suvoj masi, dok se vrednosti od 5-20 ppm As smatraju toksičnim [30]. Karak i Bhagat u svojoj reviji [39] iznose podatak da je koncentracija As u svežem lišću i mladim izdancima čaja (poreklo Kina): 0,024–0,066, odnosno 0,021–0,073 mg/kg.

Maksimalna vrednost od 0,544±0,003 mg/kg je izmerena u uzorku: rastavić-cela biljka (5), a minimalna od 0,030±0,001 mg/kg u uzorku belog sleza-koren (11). Takođe, niske vrednosti su dobijene u uzorcima: hibiskus-cvet (10); kamilica-cvet (12); šipak-plod (13) i divlja nana -cela biljka (16). Sadržaj As u uzorcima čajeva je ispod vrednosti od 1 mg/kg, koji propisuje nacionalna zakonska regulativa [37]. Ražić i Kuntić su, između ostalog, ispitivali i sadržaj As u uzorcima nane, kamilice i šipka [10]. Vrednosti sadržaja As u uzorku nane (orig. pakovanje) od 0,086 mg/kg i uzorku (rasuto stanje) od 0,155 mg/kg, su u saglasnosti sa našim rezultatima od 0,060±0,003 mg/kg, divlja nana-cela biljka (16) i 0,215±0,003 mg/kg, pitoma nana-list (4). Takođe, sadržaj As u uzorcima ploda šipka od 0,101 mg/kg (orig. pakovanje) i 0,088 mg/kg (uzorak u rasutom stanju), korespondira sa našim rezultatom (0,071±0,002 mg/kg). Međutim, rezultati dobijeni za uzorak kamilice se razlikuju za red veličine.

Szentmihályi i saradnici [40] su izmerili sadržaj As u koprivi (herba) od 3,63±1,60 mg/kg, što se znatno razlikuje u odnosu na rezultat naših ispitivanja.

Antimon, je veoma malo zastupljen u zemljinoj kori. Gradi mineral stibnit-Sb₂S₃ i druge sulfide. Smatra se da je toksičan element, ali pošto su njegova jedinjenja uglavnom nerastvorna, obično ne predstavlja ozbiljniji problem za životnu sredinu [26]. Sadržaj Sb u poljoprivrednim zemljištima varira u intervalu od 0,05–260 mg/kg, a uobičajena vrednost je 2 mg/kg [33]. Normalne koncentracije Sb u razvijenom lišću različitih biljnih vrsta iznose 7–50 mg/kg suve mase, dok se

vrednost od 150 mg/kg smatra toksičnom [30]. Izvor zagađenja životne sredine antimonom su otpadne vode pri postupcima dobijanja stakla i metala [41]. Zemljišta u industrijskim područjima mogu biti veoma obogaćena antimonom [26].

Maksimalna vrednost je izmerena u uzorku koprive-koren (16) od 0,068±0,001 mg/kg, a minimalna od 0,004±0,001 mg/kg u belom slezu-koren (11). Interesantno je primetiti da, uzorak kantariona-cela biljka(3) nabavljen na tržištu Novog Sada ima skoro isti sadržaj Sb kao i uzorak kantariona-cela biljka (15) sa prirodnog staništa: 0,010±0,001, odnosno 0,012±0,001 mg/kg. Nookabkaew i saradnici su, pored ostalog, ispitivali sadržaj Sb u uzorcima čaja – *Camellia sinensis*. Vrednost antimona se kretala u opsegu od 0,002–0,076 mg/kg suve materije uz prosečnu vrednost od 0,022 mg Sb/kg suve materije. Ako ovo uporedimo sa prosečnom vrednošću sadržaja Sb u našim uzorcima biljnih čajeva, vidimo da su se vrednosti skoro podudarile, iako se radi o različitim lekovitim biljkama i geografskim područjima [42].

U tabeli 5 data je matrica Pirsonovih koeficijenata korelacije sadržaja toksičnih elemenata.

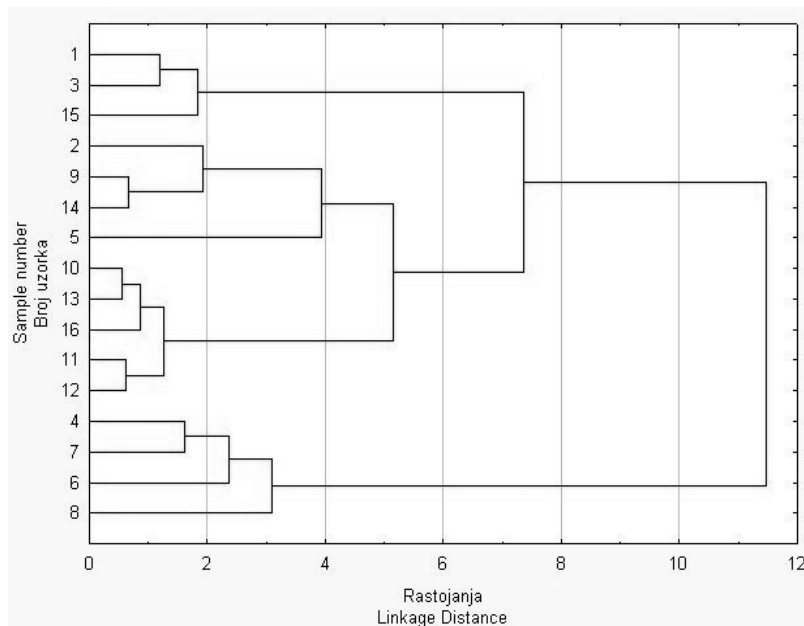
Iz tabele 5 je vidljiva visoka korelacija u sadržaju između olova i žive, antimona i žive i antimona i olova. Grupisanje biljnih čajeva na osnovu sadržaja toksičnih elemenata, izvršeno je na osnovi Ward metode hijerarhijske klaster analize, primenjene na standardizovane podatke, na osnovu Euklidskog odstojanja, a vizualizacija je data pomoću dendrograma (slika 1). Primenom metode glavnih komponenta (PCA – *Principal component analysis*), utvrđeno je da u objašnjavanju polaznog skupa promenljivih, dve glavne komponente učestvuju sa 73,7%. U prvoj komponenti (PC1), dominiraju Hg, Pb i Sb, a u drugoj komponenti (PC2), dominiraju Cd i As (Tabela 6).

Izdvojene glavne komponente čine osnovu za formiranje 3 klastera (slika 2), a što je u saglasnosti sa gore prikazanim dendrogramom (slika 1). Prvi klaster čine uzorci hajdučka trava (1), kantarion (3 i 15) u kojima je prisutan veći sadržaj Cd. Drugi klaster čine uzorci kopriva-koren (6), kopriva-list (7), pitoma-nana list (4) i majkina dušica-cela biljka (8) za koje je karakterističan veći sadržaj Hg, Pb i Sb. Treći klaster obuhvata ostale čajeve (slika 2).

Tabela 5. Matrica Pirsonovih koeficijenata korelacije sadržaja toksičnih elemenata
Table 5. Matrix of Pearsons correlation coefficients of toxic elements contents

	Cd	Hg	Pb	As	Sb
Cd	1,0000				
Hg	-0,0761	1,0000			
Pb	-0,1454	0,6448 ^a	1,0000		
As	-0,2515	0,1276	0,3820	1,0000	
Sb	-0,2362	0,6917 ^a	0,7354 ^a	0,2828	1,0000

^aVisoka statističku značajnost, $p < 0,01$



Slika 1. Klaster analiza zasnovana na standardizovanim podacima (Ward metoda, Euklidska rastojanja), koja se odnosi na toksične elemente.

Figure 1. Cluster analysis based on standardized data (Ward's method, Euclidean distances), using toxic elements.

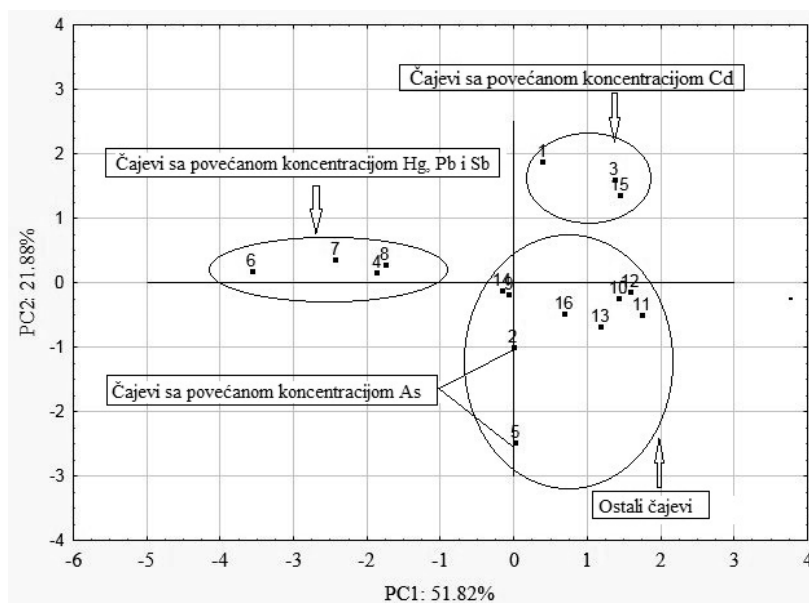
Tabela 6. Korelacije izdvojenih glavnih komponenta sa polaznim promenjivim
Table 6. Correlation of principal components extracted from the initial variables

Element	PC1	PC2
Cd	0,330304	0,749879
Hg	-0,805139	0,387223
Pb	-0,888594	0,121070
As	-0,489588	-0,591601
Sb	-0,896836	0,131549

Na slici 2 data je projekcija slučajeva (čajeva) na prve dve glavne komponente.

ZAKLJUČAK

Šesnaest uzoraka od 14 različitih vrsta biljnih čajeva, čije je konzumiranje značajno među stanovništvom Srbije, analizirano je na sadržaj makroelemenata i toksičnih elemenata, sa ciljem da se dobije uvid u mineralni status, a samim time i u bezbednost lekovitih



Slika 2. Projekcija slučajeva (čajeva) na prve dve glavne komponente.

Figure 2. Showing of cases (teas) on two first principal components.

biljaka, koji služe za spravljanje popularnih čajnih napitaka. Sadržaj analiziranih elemenata nalazi se unutar intervala vrednosti koje se navode u literaturnim izvorima, uz veće ili manje varijacije, a kao rezultat različitih uticaja kao što su: vrsta biljaka, primena agrotehničkih mera i pedološke karakteristike zemljišta. Analiza je i ovom prilikom ukazala na najveći sadržaj makroelemenata (Ca, P, Mg, Na i K) u lekovitim biljkama i to na prvom mestu kalcijuma i kalijuma. Maksimalna vrednost je izmerena za kalijum u uzorku bosiljka-2 (33985 ± 544 mg/kg). Najveća varijacija u sadržaju je utvrđena za natrijum, a najmanja kod kalijuma. Izmerene vrednosti ukazuju na to, da biljni čajevi mogu poslužiti kao blagodatni izvor makroelemenata u ljudskoj ishrani. Izmerene vrednosti sadržaja toksičnih elemenata (Hg, Cd, As, Pb i Sb), su niske, što je bilo očekivano i što je dobro sa stanovišta bezbednosti biljnih čajeva. Izmerene maksimalne vrednosti su: Cd ($0,645 \pm 0,003$ mg/kg); Hg ($0,017 \pm 0,001$ mg/kg); Pb ($1,340 \pm 0,006$ mg/kg); As ($0,544 \pm 0,003$ mg/kg) i Sb ($0,068 \pm 0,001$ mg/kg). Treba istaći tri uzorka: hajdučka trava (1), kantarion (3) sa tržišta Novog Sada i kantarion (15) sa prirodnog staništa u kojima je izmerena vrednost Cd ($0,499 \pm 0,001$; $0,539 \pm 0,002$ i $0,645 \pm 0,003$ mg/kg, redom) veća od 0,3 mg/kg suve materije, a koja predstavlja preporučeni dozvoljeni gornji nivo Cd u osušenom biljnom materijalu. Izračunavanjem koeficijenata korelacije, utvrđena je visoka statistička značajnost ($p < 0,01$) između sadržaja olova, antimona i žive. Primenom Ward metode hijerarhijske klaster analize, primenjene na standardizovane podatke sadržaja toksičnih elemenata, a na osnovu Euklidskog odstojanja, dobivena su tri klastera. I-klaster čine uzorci hajdučka trava (1), kantarion (3 i 15), u kojima je prisutan veći sadržaj Cd. II-klaster čine uzorci kopriva-koren (6), kopriva-list (7), pitoma nana-list (4) i majkina dušica-cela biljka (8) za koje je karakterističan veći sadržaj Hg, Pb i Sb, a III-klaster obuhvata ostale čajeve. Danas su na tržištu prisutni različiti proizvodi, među kojima ima i onih koji su zdravstveno neispravni po određenim parametrima i koji ostavljaju negativne uticaje na zdravlje i radnu sposobnost čoveka. Upravo zbog toga, potrebna je stalna briga i monitoring nadležnih institucija nad svim proizvodima koji se unose u ljudski organizam. U vezi s tim, nameće se i potreba za što pouzdanijim i bržim metodama kontrole kvaliteta lekovitog bilja, pri čemu posebno treba obratiti pažnju na sadržaj toksičnih elemenata.

Zahvalnica

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, broj projekta TR31071.

LITERATURA

- [1] R. Kastori, I. Maksimović, Ishrana biljaka, Vojvođanska akademija nauka i umetnosti, Novi Sad, 2008.
- [2] R. Kastori, Fiziologija biljaka, Feljton, Novi Sad, 1998.
- [3] R. Kastori, N. Petrović, I. Maksimović-Arsenijević, Teški metali i biljke, u: R. Kastori (ed.), Teški metali u životnoj sredini, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997, str. 197–257.
- [4] Č. Obračević, Osnovi ishrane domaćih životinja, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- [5] M. Živkov-Baloš, Ž. Mihaljev, Z. Mašić, Količine makro i mikroelemenata u hranivima sa područja Vojvodine, Savrem. Poljopr. **48** (1999) 285–288.
- [6] S. Maksimović, M. Jakovljević, D. Radanović, Uticaj agroekoloških faktora na hemijski sastav žalfije (*Salvia officinalis* L.), Knjiga apstrakata, V-Manifestacija, Dani lekovitog bilja, Banja Koviljača, 1998, 14-19 septembar, str. 28–29.
- [7] D. Radanović, S. Antić-Mladenović, T. Nastovski, Influence of soil characteristics and nutrient supply on medicinal and aromatic plants. Proceedings from the Third Conference on Medicinal and Aromatic Plants of South-east European Countries, Belgrade, Serbia, 2006, pp. 20–28.
- [8] S. Seenivasan, N. Manikandan, N.N. Muraleedharan, R. Selvasundaram, Heavy metal content of black teas from south India, Food Control. **19** (2008) 746–749.
- [9] N. Kovačević, Osnovi farmakognozije, Srpska školska knjiga, Farmaceutski fakultet, Beograd, 2002.
- [10] S. Ražić, V. Kuntić, Diverse elements in herbal tea products consumed in Serbia using inductively coupled plasma mass spectrometry, Int. J. Food Prop. **16** (2013) 1–8.
- [11] I.J. Vučetić, T.Lj. Krstić, Mineralne supstance u ishrani i njihov biološki značaj, Velarta, Beograd, 2000.
- [12] Lj. Trajković-Pavlović, I. Gajić, M. Pecelj-Gec, Preporučeni dnevni unos hranljivih materija, vol. 2, Mineralni sastojci. Savezni zavod za zaštitu i unapređenje zdravlja, Beograd, 1996.
- [13] D. Kostić, S. Mitić, A. Zarubica, M. Mitić, J. Veličković, S. Ranđelović, Content of trace metals in medicinal plants and their extracts, Hem. Ind. **65** (2011) 165–170.
- [14] N. Kovačević, R. Jančić, 100 Lekovitih biljaka, kroz tradiciju i savremeni život srpskog naroda, Srpska školska knjiga, Beograd, 2003.
- [15] Milestone's Tips & Techniques Book and Application - An Operations Overview & Practical Guide by Keneth Borowsky, Method: Tea Leaves - Application Note 003, 2000.
- [16] F.T. Cox, An Introduction to Multivariate Data Analysis, Oxford University Press Inc., Oxford, 2005.
- [17] M. Ubavić, D. Bogdanović, Agrohemija, Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, 2001.
- [18] D. Bogdanović, M. Ubavić, D. Dozet, Hemijska svojstva i obezbeđenost zemljišta Vojvodine neophodnim makroelementima u: R. Kastori (ur.), Teški metali i pesticidi u

- zemljištvu, Zbornik, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1993, pp. 197–215.
- [19] S. Ražić, S. Đogo, L. Slavković, Inorganic analysis of herbal drugs. Part II. Plant and soil analysis-diverse bioavailability and uptake of essential and toxic elements, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 1095–1105.
- [20] L. Kékedy-Nagy, A. Ionescu, Characterization and classification of tea herbs based on their metal content. *Acta Universitatis Sapientiae, Agriculture and Environment* **1** (2009) 11–19.
- [21] S. Ražić, A. Onjia, S. Đogo, L. Slavković, A. Popović, Determination of metal content in some herbal drugs-Empirical and chemometric approach, *Talanta* **67** (2005) 233–239.
- [22] D. Gjorgieva, T. Kadifkova-Panovska, K. Bačeva, T. Stafilov, Metallic Trace Elements in Medicinal Plants from Macedonia, *Middle East J. Sci. Res.* **7** (2011) 109–114.
- [23] S. Ražić, S. Đogo, L. Slavković, Investigation on bioavailability of some essential and toxic elements in medicinal herbs, *J. Nat. Med.* **62** (2008) 340–344.
- [24] Z. Lončarić, I. Kádár, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić, Teški metali od polja do stola (Heavy metals from farm to fork), Zbornik radova, 47. hrvatski i 7. međunarodni simpozij agronoma, Opatija, Hrvatska, 2012, str. 14–23.
- [25] S.R. Nikolić, M.J. Jovanović, M.G. Kocić, P.T. Cvetković, R.S. Stojanović, D.T. Anđelković, S.N. Krstić, Praćenje efekata izloženosti olovu i kadmijumu u radnoj i životnoj sredini preko parametara standardne biohemijske analize krvi i aktivnosti endonukleaza jetre, *Hem. Ind.* **65** (2011) 403–409.
- [26] L. Kolomejceva-Jovanović, Hemija i zaštita životne sredine, Ekološka hemija, Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2010.
- [27] M. Čuvarčić, P. Sekulić, Ž. Mihaljev, M. Živkov-Baloš, Ž. Čupić, Essential and Toxic Elements in Soils, Feed and Food in Vojvodina Province, in *Proceedings of the International Symposium on Trace Elements in the Food Chain*, Budapest, Hungary, 2006, pp. 220–224.
- [28] Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja. Službeni glasnik RS, br. 23/1994.
- [29] E. Biernacka, J.M. Maluszyński, The content of cadmium, lead and selenium in soils from selected sites in Poland, *Polish J. Environ. Stud.* **15** (2006) 7–9.
- [30] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Trace elements in soils and plants. Third Edition, CRC PRESS, Boca Raton, FL, 2001.
- [31] WHO Quality control methods for medicinal plant materials. World Health Organization, Geneva, 1998.
- [32] D.G. Gentscheva, T. Stafilov, H.E. Ivanova, Determination of some essential and toxic elements in herbs from Bulgaria and Macedonia using atomic spectrometry, *Eurasian J. Anal. Chem.* **5** (2010) 104–111.
- [33] B.J. Alloway, Heavy Metals in Soils. Blackie, Glasgow and London, Halsted Press, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.
- [34] R. Kastori, N. Petrović, Uticaj teških metala na biljke. Teški metali i pesticidi u zemljištu, Zbornik, Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1993, str. 55–72.
- [35] R. Kowalski, A. Kucharski, Monitoring of total mercury level in selected herbal products, *Herba. Pol.* **53** (2007) 236–240.
- [36] World Health Organization, WHO guidelines for assessing quality of the herbal medicines with reference to contaminants and residues, 2007.
- [37] Pravilnik o dopuni Pravilnika o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani i hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja, Službeni glasnik RS, br. 28/2011.
- [38] D. Bogdanović, M. Ubavić, V. Hadžić, Teški metali u zemljištu, u: R. Kastori (ur.), Teški metali u životnoj sredini, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997, str. 97–152.
- [39] T. Karak, M. R. Bhagat, Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review, *Food Res. Int.* **43** (2010) 2234–2252.
- [40] K. Szentmihályi, G. Marczał, M. Then, Medicinal plants in view of trace elements, *Thaiszia- J. Bot.* **16** (2006) 99–107.
- [41] WHO Antimony in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/74, World Health Organization, Geneva, 2003.
- [42] S. Nookabkaew, N. Rangkadilok, J. Satayavivad, Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand, *J. Agric. Food Chem.* **54** (2006) 6939–6944.

SUMMARY**LEVELS OF MACROELEMENTS AND TOXIC ELEMENTS IN HERBAL TEAS**Željko A. Mihaljev¹, Željko. N. Čupić², Milica M. Živkov-Baloš¹, Sandra M. Jakšić¹¹*Scientific Veterinary Institute „Novi Sad“, Novi Sad, Serbia*²*Scientific Institute for Reproduction and Artificial Insemination of Domestic Animals „Temerin“, Temerin, Serbia*

(Scientific paper)

A total of 14 diverse herbal teas were examined, including: yarrow, basil, St. John's wort, peppermint, horsetail, nettle, thyme, corn silk, hibiscus, marsh-mallow, chamomile, rosehip, heather and wild mint. The samples were prepared using the method of microwave digestion, and measurements were performed by the use of inductively coupled plasma mass spectrometry (Cd, Hg, Pb, As and Sb); atomic absorption spectrometry (Mg); emission flame photometry (Ca, K and Na) and spectrophotometry (P). Intervals of variation (mg/kg) for macroelements were: Ca (2738–35399); P (1545–6264); Mg (1647–7816); Na (293–10629) and K (9683–33985), and for toxic elements: Cd (0.014–0.645); Hg (<0.001–0.017); Pb (0.064–1.340); As (0.030–0.544) and Sb (0.004–0.068). In the three samples (yarrow and two St. John's wort samples) measured cadmium concentration was higher than the maximum level for dried herbs, recommended by WHO. Ward's hierarchical clustering method was performed with the aim of grouping herbal teas by the amount of toxic elements.

Keywords: herbal teas • macroelements
• toxic elements • ICP-MS • AAS