

MIKROELEMENTAI LIETUVIŠKAME MEDUJE

Birutė Staniškienė, Paulius Matusevičius, Rūta Budreckienė, Ingrida Sinkevičienė

Lietuvos veterinarijos akademija, Tilžės g. 18; LT-47181 Kaunas; tel. 36 21 51; el.paštas: chemkat@lva.lt

Santrauka. Medaus, surinkto iš įvairių Lietuvos vietovių, mėginiuose rasta mikroelementų Pb (švino), Cd (kadmio), Cu (vario), Zn (cinko), Sr (stroncio), Rb (rubidžio), Ba (bario) ir retujų elementų Ce (cerio), La (lantano), U (urano). Tyrimas atliktas firmos „Finnigan Mat“ dvigubo fokusavimo ir didelės skiriamosios galios „Element“ modelio ICP-MS masių spektrometru Vokietijos vartotojų teisių apsaugos ir veterinarinės medicinos institute, Berlyne. Nustatyta, kad lietuviškame meduje gausu biologiškai svarbių mikroelementų, o jų kiekis neviršija ES patvirtintų normų maiste. Žalingųjų mikroelementų kiekis lietuviškame meduje įvairuoja: Pb – 2,9 ÷ 22,1 µg/kg, Cd – 4,1 ÷ 14,6 µg/kg, Cu – 119,6 ÷ 342,9 µg/kg, Zn – 514,0 ÷ 5639,0 µg/kg. Šių sunkiųjų metalų lietuviškame meduje yra mažiau nei kitų ES šalių. Pagal Rb kiekį ji galima rūšiuoti į miško ir pievų medų. Labanoro girios meduje rasta 2446,5 µg/kg Rb. Tai 4 ÷ 12 kartų daugiau nei kituose medaus bandiniuose. Medus gali būti aplinkos taršos indikatorius. Daugiausia Pb (22,1 µg/kg), Ce (31,9 ng/kg), La (16,0 ng/kg), Sr (154,0 µg/kg), Ba (47,3 µg/kg) rasta Karmėlavos, esančios Kauno rajone, prie magistralinių kelių, meduje. Rasti ir retujų metalų (Ce, La, U) pėdsakai. Lietuviškas medus ekologiškai yra švaresnis nei kitų ES šalių ir gali sėkmingai konkuruoti rinkoje.

Darbo tikslas – nustatyti žalingųjų mikroelementų – Pb (švino), Cd (kadmio), Cu (vario), Zn (cinko), kurių perteklius gali kelti toksiškumo pavojų, kitų biologiškai būtinų – Sr (stroncio), Rb (rubidžio), Ba (bario) ir retujų elementų – Ce (cerio), La (lantano), U (urano) kiekį lietuviškame meduje. Tyrimo rezultatus palyginti su kitų tyrejų duomenimis ir įvertinti lietuviško medaus taršos sunkiaisiais metalais mastą.

Raktažodžiai: medus, mikroelementai, masių spektrai.

TRACE ELEMENTS IN LITHUANIAN HONEY

Summary. The amount of trace metals Pb (lead), Cd (cadmium), Zn (zinc), Sr (strontium), Rb (rubidium), Ba (barium) and rare elements Ce (cerium), La (lanthanum), U (uranium) was determined in samples of honey, collected from different parts of Lithuania. The research was done in Federal Institute of Consumer Health Protection and Veterinary Medicine in Berlin, Germany, using inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS by “FINNIGAN MAT” company. It was found, that there are a lot of biologically important trace metals in Lithuanian honey, although their concentrations not exceed allowable EU Foodstandards. The concentration of harmful trace elements in Lithuanian honey vary within a large range: Pb 2.9 ÷ 22.1 µg/kg, Cd 4.1 ÷ 14.6 µg/kg, Cu 119.6 ÷ 342.9 µg/kg, Zn 514.0 ÷ 5639.0 µg/kg. The amounts of these heavy metals in Lithuanian honey are smaller than in honey from the other EU countries. According to the rubidium amounts in honey, it could be assorted into honey of mead and forest. 2446.5 µg/kg of rubidium was found in honey, which was collected in Labanoras forest. This is 4 ÷ 12 times more than in other samples. Maximum amounts of Pb (22.1 µg/kg), Ce (31.9 µg/kg), La (16.0 µg/kg), and high amounts of Sr (154.0 µg/kg), Ba (47.3 µg/kg) were found in honey, which was collected in Karmelava (nearby Kaunas City, close to highways). Traces of rare elements (Ce, La, U) were also found in honey. Ecologically Lithuanian honey is cleaner in comparison to honey collected in the other EU countries and can successfully compete in market.

Keywords: honey, trace elements, mass-specters.

Įvadas. Medus yra natūralus, labai maistingas bioproduktas, pasižymintis baktericidinėmis, organizmą stimuliuojančiomis savybėmis. Jo vertė priklauso nuo rūšies, vietovės, aplinkos, surinkimo laiko, klimato sąlygų. Natūraliame meduje yra iki 75% anglavandeniu (daugiausia fruktozės ir gliukozės), organinių rūgščių (oksalo, pieno, obuolių, vyno, citrinos), aminorūgščių (prolinio, fenilalanino), hidroksiaminų vitaminų B₁, B₂, B₃, B₆, C, H, K, E, A, PP, hormonų, fermentų, mineralinių medžiagų ir mikroelementų (Kubiliénė, 2004). Tai mikroelementų šaltinis, kurių trūkumas, perteklius ar disbalansas gali sukelti žmonių sveikatos sutrikimus. Normaliai organizmo gyvybinei veiklai užtikrinti reikia apie 30 mikroelementų, kurių dauguma yra metalai (Fe, Cu, Mg, Zn, Mn, Co, Mo ir kt.) ir tik keli metaloidai (J, Br, As, F, Se). Mikroelementai biologiškai yra labai aktyvūs: jie užtikrina normalią fiziologinių reakcijų ir apykaitos procesų eiga, dalyvauja mineralinių medžiagų apykaitoje ir, kaip įvairių biocheminių reakcijų katalizatoriai, daro įtaką bendrai organizmo medžiagų

apykaitai, augimui, kraujodarai, dauginimuisi. Mikroelementai įeina į aktyvių biologinių junginių sudėtį: fermentų (Zn, Cu, Mo, Mn ir kt.), vitaminų (Co), hormonų (J, Co), kvėpavimo fermentų (Fe, Cu). Be būtinų žmogaus organizmui, yra žalingųjų mikroelementų grupė, kuriai priklauso Pb, Cd, Hg (gyvsidabris), Al (aluminis), Zn (Smalinskienė ir kt., 2001).

Mikroelementų, tarp jų ir sunkiųjų metalų, kiekį pagrindiniuose mitybos produktuose reglamentuoja leistinos jų koncentracijos, kurių perteklius gali kelti toksiškumo pavojų. Cheminių elementų didžiausios leistinos koncentracijos (DLK) nustatomos remiantis Pasaulinės sveikatos organizacijos (WHO), Jungtinės maisto kodekso komisijos (FAO) rekomendacijomis, LR maisto įstatymu ir realia šalies situacija. Pagrindinius maisto produktų saugos parametrus reglamentuoja Lietuvos higienos normos HN 54:200. Pagal ši dokumentą visuose maisto produktuose ribojamas Pb ir Cd, o kai kuriuose – Cu, Zn, Sn (alavo), Hg. Medaus kokybę papildomai reglamentuoja LST ISO 1208:2003 ir

LR ŽŪM 2000-01-10 įsakymas Nr. 5. Daugelyje šalių sveikatos apsaugos institucijos patvirtina rekomenduojamas gyventojų mitybos normas, kuriose, be pagrindinių maisto komponentų, nurodomas biologiškai būtinės ir ribojamas mikroelementų kiekis per parą.

Medžiagos ir metodai. Tirta 13 medaus mēginių, surinktu 2000 metų rugpjūčio mėnesį įvairiose Lietuvos

vietovėse (1 lentelė). Mikroelementų koncentracija nustatyta firmos „Finnigan Mat“ dvigubo fokusavimo ir didelės skiriamosios galios „Element“ modelio ICP-MS masių spektrometru Vokietijos vartotojų teisių apsaugos ir veterinarinės medicinos institute, Berlyne.

1 lentelė. Medaus mēginių

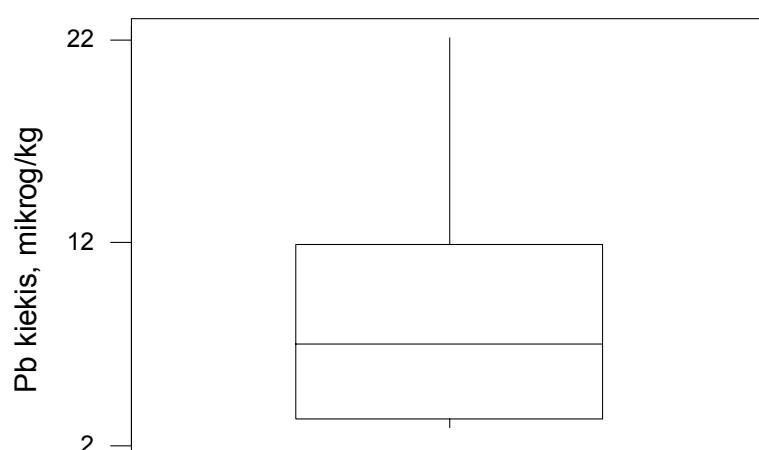
Mēgino Nr.	Lietuvos vietovė
1.	Labanoro giria (Pagaigalė)
2.	Jiezna
3.	Ukmergė
4.	Tauragnai (Utenos apskritis)
5.	Ežerėlis (Kauno rajonas)
6.	Saločiai (Rytų Lietuva)
7.	Babtai
8.	Alytaus apskritis (Miroslavas)
9.	Žiemelis (Šiaurės Lietuva)
10.	Šilalė
11.	Karmėlavos (Kauno rajonas)
12.	Pasvalys
13.	Naujoji Akmenė

Mikroelementų koncentracija mēginiuose gali labai skirtis, todėl buvo ruošiami 0,5% ir 5% koncentracijos medaus bandiniai. I dvi 100 ml matavimo kolbas plastikiniu švirkštu buvo leidžiama po 0,5 g ir 5 g medaus ir užpilama 30–50 ml distiliuoto vandens. Medus ištirpinamas, parūgštintamas 2 ml koncentruotos azoto rūgšties, skiedžiamos distiliuotu vandeniu iki 100 ml. Siekiant vienodo tirpalo dalelių pasiskirstymo, matavimo kolbos su medaus tirpalais 15 minučių sudedamos į ultragarso vonelę. Kiekvienam analizuojamo elemento izotopui sudaroma kalibravimo kreivė. Kalibravimo duomenų koreliacijos koeficientas – 0,9995. Bandinius analizuojant ICP – MS sistema, rezultatai pateikiami masių spektrais bei metalų izotopų santykiniu intensyvumu ir metalų kiekiu, perskaičiuotu į µg/kg. Galutinis metalų kiekis medaus bandiniuose gaunamas apskaičiavus metalų izotopų vidurkį. Tyrimo rezultatai apdorojami „Minitab“ (13 versija) statistine programa (Minitab Inc., 1999).

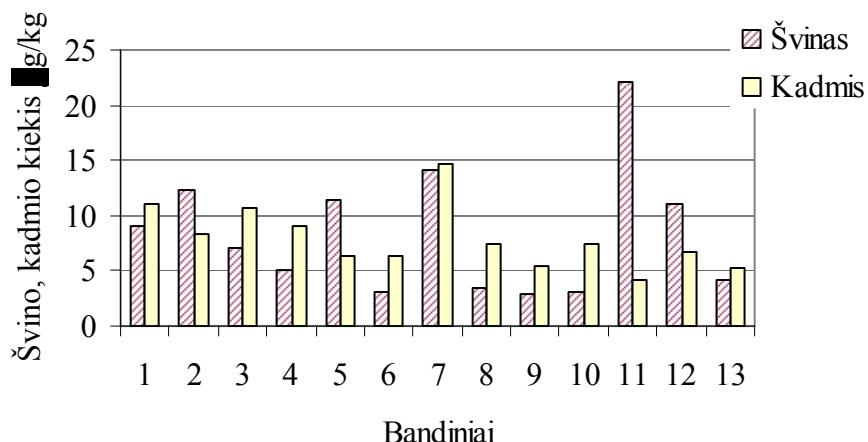
Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas. Bendras mineralinių medžiagų kiekis nulemia medaus kokybę, jo

skonines savybes ir priklauso nuo daugelio faktorių (Gaidamavičius, 2005). Žalingųjų mikroelementų grupei priklauso Pb, Cd, Cu, Zn, kurių koncentracija meduje reglamentuojama DLK arba mikroelementų normomis maiste.

Pb sklaida medaus bandiniuose pateikta 1 pav. Didžiausias, bet neviršijantis DLK (HN 54:2000), šio metalo kiekis – 22,1 µg/kg – rastas Karmėlavos (Kauno rajonas) meduje. Galima daryti prielaidą, jog toks Pb kiekis rastas dėl to, kad vietovė yra tarp magistralinių kelių, o vidaus degimo varikliai yra pagrindinis taršos Pb šaltinis. Mažiausiai Pb rasta Šiaurės Lietuvos (2,9 µg/kg), Naujosios Akmenės (4,1 µg/kg) bei Rytų Lietuvas (3,1 µg/kg) medaus bandiniuose (2 pav.). Savaitinė Pb norma Vokietijoje 60 kg sveriančiam žmogui yra 1500 µg (Souci et al, 1994). Suvartojuj 10 kg Karmėlavos medaus, turinčio daugiausia Pb, arba 30 kg medaus, turinčio vidutinį Pb kiekį (1 pav.), būtų viršyta leidžiama Pb norma parai.



1 pav. Švino, rasto medaus bandiniuose, Box-Whisker sklaidos diagramma

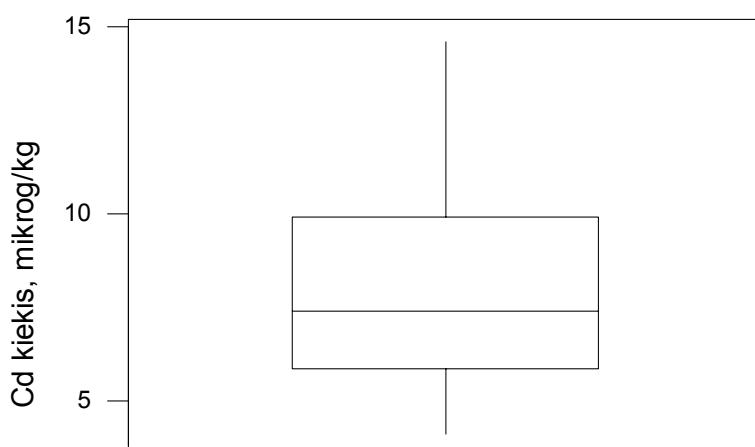


2 pav. Švino ir kadmo kiekis medaus bandiniuose

Palyginus mūsų nustatytas Pb koncentracijas meduje su kitu mokslininku paskelbtais duomenimis, galima teigti, jog kitu mokslininku nustatyotos Pb koncentracijos yra didesnės, pavyzdžiu, lenkų – 396–1730 µg/kg (Dobrzancki, 1994), vengrų – 3,2–186 µg/kg (Caroli et al., 2000; Caroli et al., 2004), vokiečių – 40–273 µg/kg (Ruhnke, 1993). Kituose straipsniuose pateikiamos panašios Pb koncentracijos (Rahed, Soltan, 2004; Yilmaz, Yavuz, 1998).

Cd koncentracija meduje įvairuoja nuo minimalios – 4,1 µg/kg – iki maksimalios – 14,6 µg/kg (3 pav.).

Vidutinė Cd koncentracija lietuviškame meduje siekia 7,4 µg/kg, o suvartojimo norma savaitei 60 kg sveriančiam žmogui Vokietijoje yra 420 µg (Souci et al, 1994). Taigi suvartojus nuo 4 kg iki 14 kg lietuviško medaus per parą, ši norma nebus viršyta. Kitu šalių tyrejų darbuose pateikiamos įvairios Cd koncentracijos meduje: panašios į šio tyrimo (Garcia et al, 2003; Rahed et al, 2004), mažesnės, kai Cd koncentracija įvairuoja nuo 0,5 µg/kg iki 0,7 µg/kg (Caroli et al, 2004) ir gerokai didesnės – nuo 12 µg/kg iki 63 µg/kg (Dobrzancki, 1994; Kastner, Droschner, 1994; Ruhnke, 1993).



3 pav. Kadmo, rasto medaus bandiniuose, Box-Whisker sklaidos diagrama

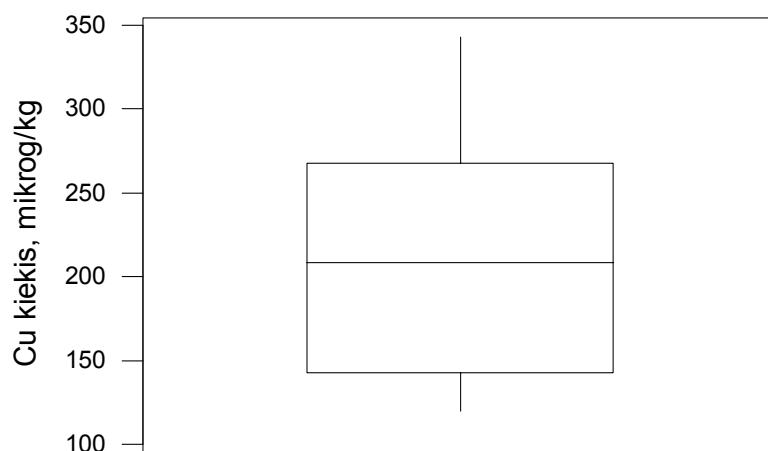
Cu ir Zn yra svarbūs mikroelementai, užtikrinantys normalų organizmo sistemų funkcionavimą. Jie įeina į baltymų, fermentų sudėtį, dalyvauja baltymų sintezėje, medžiagų apykaitoje. Pavyzdžiu, Zn stygius organizme gali lemti imuniteto silpnėjimą, ilgesnį žaizdų gijimą, depresiją, regejimo, skonio ir uoslės jutimų sutrikimus, impotenciją (Smalinskienė ir kt., 2001). Tačiau dideli šių mikroelementų kiekių žalingi žmogaus organizmui ir gali pasireikšti ląstelių metabolismo sutrikimais (Eriksson et al., 2004).

Cu kiekis medaus bandiniuose įvairuoja – 119,6 µg/kg ÷ 342,9 µg/kg, o vidutinė šio elemento koncentracija meduje siekia 208,6 µg/kg (4 pav.). Yra duomenų, kad Cu koncentracija meduje yra 4–8 kartus

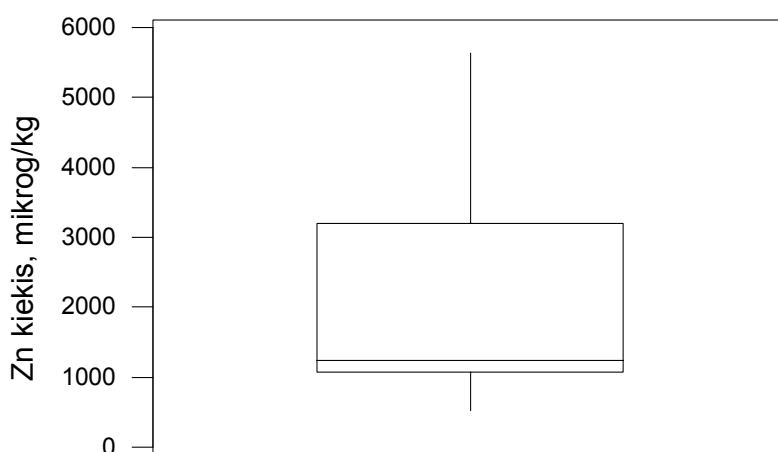
(Ruhnke, 1993) arba 5–14 kartų (Yilmaz, Yavuz, 1998) didesnė nei mūsų nustatyta.

Zn kiekis meduje priklauso ne tik nuo bityno geografinės padėties, dirvos rūgštumo, bet ypač nuo bitininkystės įrankių, medaus centrifugavimo, laikymo, transportavimo indų bei technologijos proceso pažeidimų. Vidutinė Zn koncentracija siekia 1235 µg/kg, o didžiausia yra 5639 µg/kg (5 pav.). Cu ir Zn kiekis tirtuose medaus bandiniuose pateiktas 6 pav. Literatūroje randama duomenų, kai Zn koncentracija meduje įvairuoja daug labiau – 500÷19 500 µg/kg (Iskander, 1995).

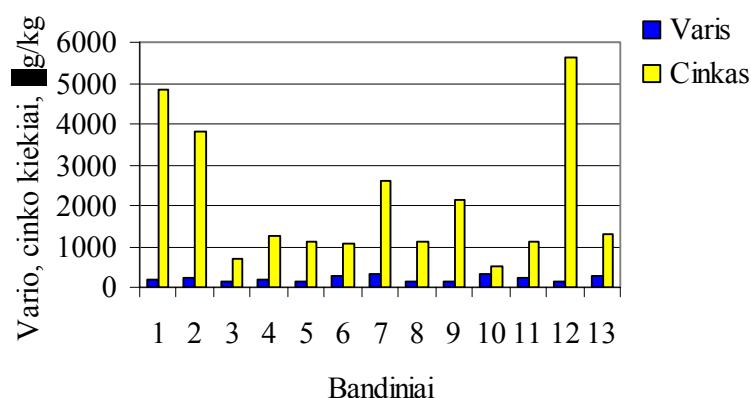
Sr kiekis medaus bandiniuose varijuoja ypač smarkiai. Mažiausiai ir didžiausiai jo kiekių skiriasi per 10 kartų, o vidutinis siekia 106,5 µg/kg (2 lentelė).



4 pav. Vario, rasto medaus bandiniuose, Box–Whisker sklaidos diagramma



5 pav. Cinko, rasto medaus bandiniuose, Box–Whisker sklaidos diagramma



6 pav. Vario ir cinko kiekis medaus bandiniuose

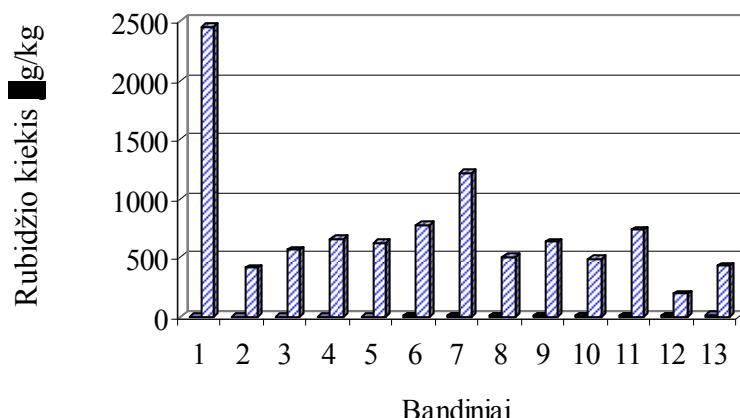
2 lentelė. Mikroelementų ($\mu\text{g}/\text{kg}$) medaus bandiniuose Box–Whisker sklaidos diagramma

	Sr	Rb	Ba	Ce*	La*	U*
Min.	19,5	193	5,8	3,9	1,8	0,8
25%	74,4	459	16,55	4,5	2,35	3,4
Md.	106,5	625	36,6	6,5	2,7	5,6
75%	150,3	755	47,7	10,4	3,2	6,8
Maks.	240,9	2447	71,3	31,9	16,0	8,0

Pastaba. * – koncentracija ng/kg.

Pagal Rb kiekį meduje galima skirti miško medų nuo pievų. Miško medus yra tamsus, tame daug daugiau Rb. Daugiausia šio elemento rasta Labanoro girios meduje (7 pav., 1 bandymas), o mažiausiai – Pasvalio (7 pav., 13 bandymas).

Vidutinis Ba kiekis medaus bandiniuose siekia 36,6 $\mu\text{g/kg}$ (2 lentelė), o kituose bandiniuose jo koncentracija įvairuoja nuo minimalaus 5,8 $\mu\text{g/kg}$ Naujosios Akmenės meduje iki maksimalaus 71,3 $\mu\text{g/kg}$ Labanoro girios meduje (2 lentelė).

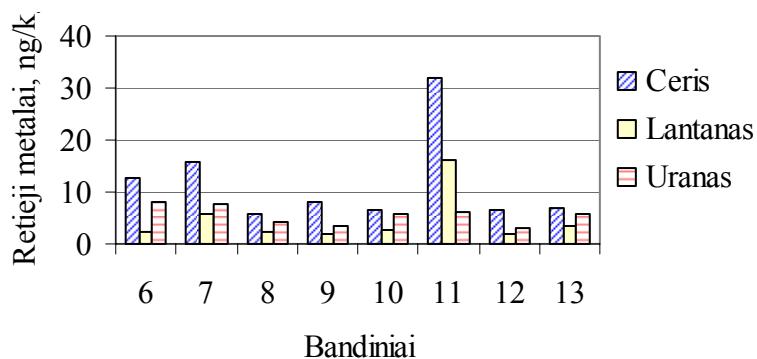


7 pav. Rubidžio kiekis medaus bandiniuose

Mikroelementams priskiriami ir retieji elementai, todėl buvo svarbu nustatyti laktanoidų ir aktinoidų kiekį meduje. Lietuviško medaus bandiniuose rasti šiu elementų ppt ($1 \cdot 10^{-9} \text{ g/kg}$) kiekiai. Vidutinė Ce koncentracija yra 6,5 ng/kg, La – 2,7 ng/kg, U – 5,6 ng/kg (2 lentelė). Daugiausia šiu retųjų elementų rasta Karmėlavos meduje (8 pav., 11 bandinys). Daugiausia

urano rasta Karmėlavos, Babtų, Rytų Lietuvos meduje (8 pav., 6, 7, 11 bandiniai). Vokiško medaus bandiniuose, tirtuose tuo pačiu prietaisui, šiu elementų nerasta.

Sunkieji, retieji metalai per dirvožemį, dulkes, lapų paviršių patenka ant žiedų, iš jų – į nektarą, su juo – į medų. Sunkieji metalai meduje gali būti ekologinis aplinkos taršos indikatorius.



8 pav. Cerio, lantano, urano kiekis medaus bandiniuose

Išvados.

1. Žalingujų mikroelementų kiekis lietuviškame meduje įvairuoja: Pb – 2,9 \div 22,1 $\mu\text{g/kg}$, Cd – 4,1 \div 14,6 $\mu\text{g/kg}$, Cu – 119,6 \div 342,9 $\mu\text{g/kg}$, Zn – 514,0 \div 5639,0 $\mu\text{g/kg}$, bet neviršija Lietuvos higienos normose nurodytos DLK. Šiu sunkiųjų metalų lietuviškame meduje yra mažiau nei kitų ES šalių meduje.

2. Pagal rubidžio kiekį medu galima rūšiuoti į miško ir pievų. Labanoro girios meduje rasta 2446,5 $\mu\text{g/kg}$ rubidžio. Šis kiekis yra 4 \div 12 kartų didesnis nei kituose medaus bandiniuose.

3. Medus gali būti aplinkos taršos indikatorius. Pvz., maksimalūs Pb (22,1 $\mu\text{g/kg}$), Ce (31,9 ng/kg), La (16,0 ng/kg), dideli Sr (154,0 $\mu\text{g/kg}$), Ba (47,3 $\mu\text{g/kg}$) kiekiai rasti Karmėlavos, esančios Kauno rajone, prie

magistralinių kelių, meduje. Lietuviškame meduje rasti retųjų metalų (Ce, La, U) pėdsakai.

4. Lietuviškas medus ekologiškai yra švaresnis nei kitų ES šalių ir gali sėkmingai konkuruoti rinkoje.

Literatūra.

- Dobrzancki Z. Metals and macro – and microelements content of beehoney gained from the areas contaminated by industrial plants (Original polnisch). Bromat. Chem. Toksykol., 1994. T. 27. P. 157–160.
- Camina J. M., Boeris M. S., Martinez L. D. et al. Simultaneous determination of Cu, Zn and Fe in honey using partial least square regression method PLS-2, Chemia analityczna, 2004. T. 49 (5). P. 717–727.
- Caroli S., Forte G., Alessandrelli M. et al. A pilot study for the production of certified reference material for trace elements in honey. Microchemical journal, 2000. T. 67 (1–3). P. 227–233.

4. Caroli S., Forte G., Iamiceli A. L. et al. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. Symposium on Analytical Sciences, 1998. Talanta, 1999. T. 50 (2). P. 327–336.
5. Eriksson N. E., Moller C., Werner S. et al. Self-reported food hypersensitivity in Sweden, Denmark, Estonia, Lithuania, and Russia. Journal of investigational allergology and clinical immunology, 2004. T. 14 (1). P. 70–79.
6. Gaidamavičius Andrejus. „Žalioji Lietuva“, 2005. Nr.04 (230).
7. Garcia J., Garcia J. B., Latorre C. H. et al. Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for cadmium determination in honey samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. Talanta, 2003. T. 61 (4). P. 509–517
8. Iskander F. Y. Trace and minor elements in four commercial honey brands. Journal Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1995. T. 201. P. 401–408.
9. Yilmaz H., Yavuz O. Content of some trace metals in honey from south – eastern Anatolia. Food Chemistry, 1999. T. 65. P. 475–476.
10. Kastner B., Groschner P. Untersuchung von Qualitat und Rückständen bei Bienengonig. Deutsche Lebensmittel – Rundschau. 1994. T. 90. P. 146–150.
11. Kubiliénė Loreta, Gendrolis Antanas, Bernatoniénė Rūta. Medaus, kaip gamtinės žaliavos vaistams gaminti, analizė. Kauno medicinos universiteto Farmacija, 2004. P. 10–30.
12. Matei N., Birghila S., Latorre C. H. et al. Determination of C vitamin and some essential trace elements (Ni, Mn, Fe, Cr) in bee products. Acta chimica slovenica, 2004. T. 51 (1). P. 169–175.
13. Minitab Statistical Software. Minitab Inc., 1999. P. 120.
14. Piekut J., Borawska M. H., Markiewicz R. et al. The contents of zinc and copper in relation to honeybee quality. Metal ions in biology and medicine, 2004. Vol. 8. P. 239–242.
15. Rahed M. N., Soltan M. E. Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. Journal of food composition and analysis, 2004. T. 17 (6). P. 725–735.
16. Ruhnke G. Spurenelemente in Honigen der Prämierung 1992. Allgemeine Deutsche Imker Zeitung. 1993. T. 27. P. 26.
17. Souci, Fachmann, Krauf, Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nahwert – Tabellen, 1994. P. 1001.
18. Smalinskienė A., Abrachmanovas O. ir kt. Ligoniu, sergančių létinių inkstų nepakankamumu, mikroelementų koncentracijų tyrimas. Biomedicina, 2001, T. 1. Nr.2. P. 93–97.
19. Terrab A., Hernanz D., Heredia F. J. Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of minerals in thyme honeys and their contribution to geographical discrimination. Journal of agricultural and food chemistry, 2004. T. 52 (11). P. 3441–3445.
20. Terrab A., Recamales A. F., Conzales-Miret M. L. et al. Contribution to the study of avocado honeys by their mineral contents using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Food chemistry, 2005, T. 92 (2). P. 305–309.
21. Waili N. S., Alak J. H. Of heating and storage on antibacterial activity of honey. Experimental Biology, 2003. T. 4. P. 11–15