

SUNKIŲJŲ METALŲ KIEKIO MEDUJE IR ŽUVIENOJE NUSTATYMAS ICP MASIŲ SPEKTROMETRU

Birutė Staniškienė, Paulius Matusevičius, Rūta Budreckienė, Ingrida Sinkevičienė
Lietuvos veterinarijos akademija, Tilžės g. 18, LT-47181 Kaunas

Santrauka. Mikroelementų, tarp jų ir sunkiųjų metalų, kiekį pagrindiniuose mitybos produktuose reglamentuoja leistinos jų koncentracijos (DLK). Pagrindinius maisto produktų saugos parametrus reglamentuoja Lietuvos higienos norma HN 54:2001. Rūpinantis maisto produktų kokybe, reikia nuolat stebėti, naujausiais tyrimo metodais analizuoti bei vertinti sunkiųjų metalų kiekį.

Šio darbo tikslas – ICP masių spektrometru nustatyti žalingųjų mikroelementų – švino (Pb), kadmio (Cd), vario (Cu), cinko (Zn), kitų biologiškai būtinų – stroncio (Sr), rubidžio (Rb), bario (Ba) ir retųjų elementų – cezio (Ce), lantano (La), urano (U) kiekį lietuviškame meduje bei žuvienoje. Nustatyta, sunkiųjų metalų kiekiai 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÷5638,6 µg/kg, bet neviršija Lietuvos higienos normose nurodytos DLK. Lietuviškame meduje sunkiųjų metalų nustatyta mažiau nei kitų ES šalių meduje. Jis yra ekologiškai švaresnis ir gali sėkmingai konkuruoti rinkoje. Pagal rubidžio kiekį meduje jį galima rūšiuoti į miško ir pievų. Labanoro girios meduje rasta 2446,5 µg/kg rubidžio. Šis kiekis yra 4÷12 kartų didesnis nei kituose medaus bandiniuose, o pagal nustatytą koreliaciją tarp sunkiųjų metalų kiekio medus gali būti aplinkos taršos indikatorius. Žuvienoje nustatytas Pb kiekis neviršija Lietuvos higienos normoje nurodytos DLK, išskyrus vieną bandinį, kuriame rastas 2,125 mg/kg švino kiekis, 5 kartus viršijantis DLK, tačiau 40 proc. bandinių viršija Europos Sąjungoje leistiną šio sunkiojo metalo koncentraciją (0,2 mg/kg). Šiame vieninteliame bandinyje nustatytas ir Lietuvos higienos normoje nurodytą DLK viršijantis Cd kiekis (0,14 mg/kg). 45 proc. bandinių Cd koncentracija viršija ES leistiną koncentraciją (0,05 mg/kg). Pb, Cd, Cu ir Zn žuvų kauluose neviršija leistinų priemaišų kiekio pašarų papilduose, gautuose perdirbus žuvis ar kitus jūros gyvius. Nustatyta, kad Pb, Cu ir Zn koncentracijos žuvų kauluose yra didesnės nei žuvienoje, o Cd koncentracija žuvų kauluose yra nežymiai mažesnė nei žuvų mėsoje.

Tyrimo rezultatai įpareigoja nuolat kontroliuoti sunkiųjų metalų kiekį meduje ir žuvienoje.

Raktažodžiai: sunkieji metalai, tarša, masių spektrai.

DETERMINATION OF HEAVY METALS CONCENTRATION IN HONEY AND FISH USING MS–ICP MODEL

Birutė Staniškienė, Paulius Matusevičius, Rūta Budreckienė, Ingrida Sinkevičienė
Lithuanian veterinary academy, Tilzes str. 18, LT-47181 Kaunas

Summary. The concentration of microelements that can cause toxic danger, including heavy metals in nutritional products, is regulated by establishing tolerable limits of their concentration. The general parameters of safety of nutrition products are regulated by the Lithuanian Standards of Hygiene (LSH) HN 54:2001.

The aim of this work was to determine the concentration of Pb, Cd, Cu, Zn, Sr, Rb, Ba and Ce, La, U in Lithuanian honey and freshwater fish, using ICP-MS model “Element” (Finnigan MAT). It was established, that the concentration of heavy metals in Lithuanian honey vary in 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 ÷ 5638.6 µg/kg. The determined amounts of deleterious microelements stay within the MTL of LSH. The amounts of heavy metals determined in Lithuanian honey were lower compared to honey of other EU Countries. According to Rb amounts in honey, it can be assorted into honey of grassland and forest. 2446.5 µg/kg of Rb was found in honey, which was collected in forest of Labanoras. This amount was by 4 ÷ 12 fold higher compared to remaining samples of honey. Considering to the correlation between the concentration of heavy metals, honey could be the indicator of environmental pollution.

The fixed concentrations of Pb in fish flesh samples were below the maximum tolerable level of LSH, although one sample was contaminated with 2.125 mg/kg Pb, which was by 5 fold above the standard; however, 40% of fishflesh samples were contaminated with Pb exceeding the MTL value of the European Union (0.2 mg/kg). Further, in those fish flesh samples the Cd concentration transcendent the Lithuanian MTL (0.14 mg/kg) value was established. 45% of fish flesh samples were contaminated with the concentration of Cd exceeding the MTL value of the European Union (0.05 mg/kg).

It was established that concentrations of Pb, Cd, Cu and Zn in fishbone corresponded to the allowable standards for fodder additives, processed from the fish products and other sea organisms. The amount of Pb, Cu and Zn in fish bone was higher than in fish flesh, except for Cd, where the concentration in bone was slightly lower compared to fish flesh.

The results of this work obligate to control the amounts of heavy metals in honey and fish, regularly.

Key words: heavy metals, pollution, mass spectra.

Įvadas. Mikroelementai biologiškai yra labai aktyvūs: užtikrina normalią fiziologinių reakcijų ir apykaitos procesų eigą, 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, Fe, Cu, Mo, Mn ir kt.), vitaminų (Co), hormonų (J, Co). Be būtinų žmogaus organizmui, yra žalingųjų mikroelementų grupė. Pagal pavojingumą gyvam organizmui sunkieji metalai (SM) yra išsidėstę taip: Hg, As, Cu, Cd, Zn, Cr, Mn, Fe, Ti, Pb, o kancerogeninis bei mutageninis jų poveikis priklauso nuo koncentracijos ir gali pasireikšti ne iš karto, bet po tam tikro laiko.

Medus yra natūralus, labai maistingas bioproduktas, pasižymintis baktericidinėmis, organizmą stimuliuojančiomis savybėmis. 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 eigą, dalyvauja mineralinių medžiagų apykaitoje ir, kaip įvairių biocheminių reakcijų katalizatoriai, daro įtaką bendrai organizmo medžiagų apykaitai. Be būtinų žmogaus organizmui, yra žalingųjų mikroelementų grupė, kuriai priklauso Pb, Cd, Hg, Al, Zn (Smalinskienė ir kt., 2001).

Rūpinantis žuvų kaip maisto produktų kokybe, reikia nuolat stebėti, naujausiais tyrimo metodais analizuoti bei vertinti sunkiųjų metalų kiekį. Žuvų užterštumo SM lygis priklauso nuo faktorių visumos: vandens telkinio geografinės padėties, gylio, nuotolio nuo magistralinių kelių, ūkinės veiklos intensyvumo, SM koncentracijos vandenyje, jų sankaupos žuvų pašariniuose organizmuose hidrobiontuose, vandens temperatūros, kietumo, pH dydžio.

Darbo tikslas — ICP masių spektrometru nustatyti žalingųjų mikroelementų — Pb, Cd, Cu, Zn, kurių perteklius gali būti toksiškas, kitų biologiškai būtinų — Sr, Rb, Ba ir retųjų elementų — Ce, La, U kiekį lietuviškame meduje bei žuvyse.

Medžiagos ir metodai. Tirta 12 medaus mėginių ir 20 žuvų mėginių, paimtų iš įvairių Lietuvos vietovių (1, 3 lentelė). Metalų koncentracija nustatyta firmos „FINNIGAN MAT“ dvigubo fokusavimo ir didelės skiriamosios gebos „ELEMENT“ modelio masių spektrometru ICP-MS su induktyviai prijungta plazma Vokietijos vartotojų teisių apsaugos ir veterinarinės medicinos institute, Berlyne.

ICP-MS kalibravimas. Prietaisas kalibruojamas kiekvieną darbo dieną. Analizuojant žuvų bandinius, nuolat leidžiamos radono dujos. Po dviejų tuščių bandymų matuojami 6–7 etaloniniai tirpalai pradedant nuo mažiausios koncentracijos tirpalo. Matuojamų tirpalų koncentracija tolygiai didinama. Prieš pradedant matuoti kito elemento etaloninį tirpalą, 2 minutes leidžiamas bidistiliatas, vėliau — 2 minutes 1 proc. azoto rūgšties (HNO₃) tirpalas. Kalibruojant nustatoma natūralių metalų izotopų koncentracija, išreikšta µg/kg, ir santykinio intensyvumo priklausomybė.

Kalibravimo kreivės sudaromos kiekvienam analizuojamo metalo izotopui. Kalibravimo duomenų koreliacijos koeficientas — 0,9995 (Onyenekwe et al., 1999).

Bandinių matavimas ICP-MS prietaisu. Į specialius plastmasinius mėgintuvėlius įpilama po 5 ml paruošto bandinio. Bandiniai analizuojami automatiškai. Matuojant nuolat leidžiamos radono dujos. Po bandinių partijos sistema plaunama iš pradžių bidistiliatu, vėliau — 1 proc. HNO₃ tirpalu. Matavimo rezultatai pateikiami masių spektrais, iš kurių matyti santykinio intensyvumo ir metalų izotopų molekulinį masių priklausomybę, taip pat metalų izotopų santykinio intensyvumo ir žuvų mėsoje bei kauluose esančių metalų kiekiu µg/l (1·10⁻⁶ g/l). Gautas SM kiekis žuvų mėsoje ir kauluose perskaičiuojamas į sunkiųjų metalų kiekį mg/kg (Onyenekwe et al., 1999).

Bandinius analizuojant ICP-MS sistema, rezultatai pateikiami masių spektrais bei metalų izotopų santykinio intensyvumo ir metalų kiekiu, perskaičiuotu į µg/kg. Galutinis metalų kiekis medaus bandiniuose gaunamas apskaičiuavus metalų izotopų vidurkį. Tyrimo rezultatai apdorojami „Minitab“ (13 versija) statistine programa (Minitab Inc., 1999).

Žuvies bandinių paruošimas. Tyrimams buvo imama 0,1–0,2 kg šviežių žuvų, kurios polietileniniuose maišeliuose po 4–6 val. buvo užšaldytos –20°C temperatūroje ir laikytos iki analizės. Tiriamajam mėginiui paruošti žuvys nuvalomos, pašalinamos mechaninės priemaišos, atšildomos iki –1°C temperatūros, pašalinamos galvos, pelekai, vidaus organai išimami kartu su ikrais. Žuviena atskiriama nuo nugarkaulio ir šonkaulių (LST 1613:2000). Žuviena ir kaulai analizuojami atskirai.

Iš kiekvieno žuvies mėginio paruošiama mažiausiai du žuvienos ir kaulų laboratoriniai bandiniai. Mikroelementų koncentracija mėginiuose gali labai skirtis, todėl buvo ruošiami 0,5 proc. ir 5 proc. bandiniai. Į plastmasinį mėgintuvėlį pasveriami 0,3–0,5 g (0,0001 g tikslumu) žuvienos arba kaulų, užpilama 2,5 ml koncentruotos HNO₃, 0,5 val. laikoma kambario temperatūroje nuolat maišant. Į ultragarso krosnelės vonelę įpilama 5 ml bidistiliato ir 1 ml 35 proc. vandenilio peroksido (H₂O₂) tirpalo. Ultragarso krosnelėje bandiniai tirpinami tokiu režimu:

2 min. 85°C temperatūroje esant 700 W galingumui;
5 min. 145°C temperatūroje esant 500 W galingumui;
3 min. 210°C temperatūroje esant 1000 W galingumui;
10 min. 210°C temperatūroje esant 1000 W galingumui.

Iš plastmasinio mėgintuvėlio bandinio tirpalas kiekybiškai perpilamas į 50 ml talpos matavimo kolbutę, skiedžiamas bidistiliatu iki 50 ml, gerai sumaišomas.

Medaus bandinių paruošimas. Mikroelementų koncentracija mėginiuose gali labai skirtis, todėl buvo ruošiami 0,5 proc. ir 5 proc. bandiniai. Į 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, parūgštinamas 2 ml koncentruotos azoto rūgšties, skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 100 ml. Matavimo kolbos su medaus tirpalais 15 minučių sudedamos į ultragarso vonelę, kad dalelės tirpale pasiskirstytų vienodai. Kiekvienam analizuojamo elemento izotopui sudaroma kalibravimo kreivė. Kalibravimo duomenų

koreliacijos koeficientas – 0,9995.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas. Medaus kaip natūralaus bioproducto vertingosios savybės priklauso nuo rūšies ir kilmės. Kiekvieno regiono augalų žieduose yra tik jam būdingas cheminių elementų kokybinis ir kiekybinis santykis, todėl bendras mineralinių medžiagų kiekis meduje labai priklauso nuo vietovės. Taigi, iš sunkiųjų ir retųjų metalų kokybinio ir kiekybinio santykio meduje galima spręsti apie medaus kilmę bei aplinkos užterštumą šiais metalais. Žalingųjų elementų grupei priklauso Pb, Cd, Cu, Zn. Jų koncentracija meduje reglamentuojama DLK arba mikroelementų normomis maiste (LR HN 54, 2001).

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.

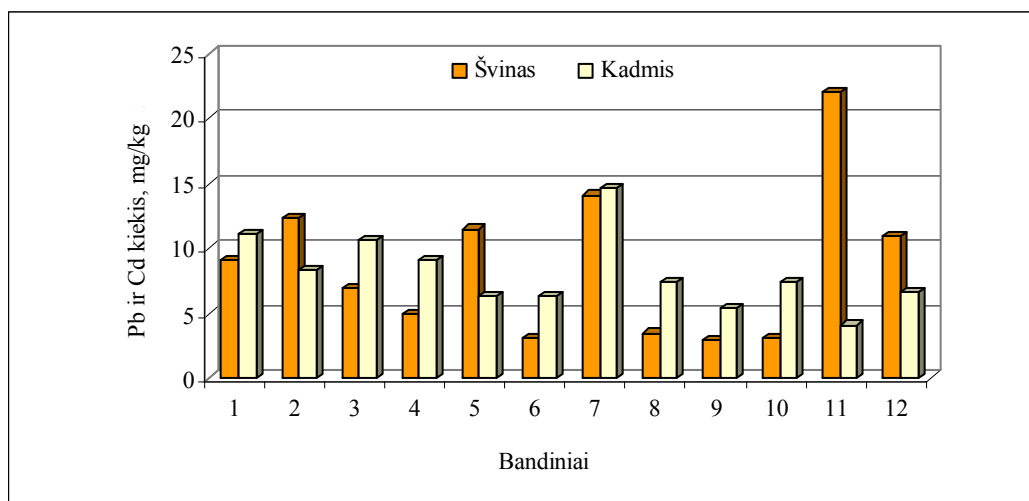
Pb sklaida medaus bandiniuose pateikta 1 pav. Di-

džiausias, bet neviršijantis DLK (LR HN 54, 2001), šio metalo kiekis – 22,1 µg/kg – rastas Kauno mieste surinktame meduje. Galima daryti prielaidą, jog toks Pb kiekis rastas dėl to, kad bitynas buvo mieste (Vilijampolėje) ir priemiestyje (Kleboniškyje), vietovėse tarp miesto gatvių ir magistralinių kelių, o vidaus degimo varikliai yra pagrindinis taršos Pb šaltinis. Mažiausiai Pb rasta medaus bandiniuose iš Jonišio Šiaurės Lietuvoje (2,9 µg/kg), Salantų Šilalės rajone (3,1 µg/kg), Matuizų Varėnos rajone (3,5 µg/kg) (1 lentelė, 1 pav.), t. y. iš ekologiškai švaresnių vietovių, esančių toliau nuo magistralinių kelių, neturinčių pramoninių gigantų ar šiluminių elektrinių. Savaitinė Pb norma Vokietijoje 60 kg sveriančiam žmogui yra 1500 µg (Souci et al., 1994). Leidžiama Pb paros norma būtų viršyta suvartojus 10 kg medaus iš Kauno, turinčio daugiausia Pb, arba 30 kg medaus, turinčio vidutinį Pb kiekį.

1 lentelė. Mikroelementų kiekio vidurkis medaus bandiniuose, µg/kg

Band. Nr.	Lietuvos vieta	Pb	Cd	Cu	Zn	Sr	Rb	Ba	Ce*	La*	U*
1.	Stirniai	9,1	11,1	208,6	4844,5	19,5	2446,5	71,3	4,4	2,7	0,8
2.	Birštonas	12,3	8,3	213,8	3804,1	240,9	415,5	38,4	3,9	2,9	2,0
3.	Ukmergė	7,0	10,7	153,5	701,8	146,5	566,3	48,1	4,3	2,5	7,2
4.	Kupiškis	5,0	9,1	164,9	1235,2	35,4	657,1	17,2	4,6	2,8	6,4
5.	Kazlų Rūda	11,5	6,4	151,3	1099,9	116,9	624,5	38,6	5,3	2,5	4,4
6.	Salantai	3,1	6,3	274,1	1047,8	82,0	779,3	24,7	12,7	2,4	8,0
7.	Elektrėnai	14,1	14,6	329,4	2605,9	161,6	1215,9	58,5	15,6	5,8	7,6
8.	Matuizos	3,5	7,4	134,3	1094,6	106,9	509,0	14,9	5,7	2,3	4,4
9.	Joniškis	2,9	5,4	119,6	2139,1	106,5	630,5	21,6	8,1	1,8	3,6
10.	Šilalė	3,1	7,4	342,9	514,3	66,7	487,2	15,9	6,6	2,8	5,6
11.	Kaunas	22,1	4,1	251,7	1135,2	154,0	731,5	47,3	31,9	16,0	6,0
12.	Šiauliai	11,0	6,7	129,7	5638,6	101,1	192,7	36,6	6,5	2,0	3,2

* – koncentracija ng/kg



1 pav. Švino ir kadmio kiekis medaus bandiniuose

Palyginus mūsų nustatytas Pb koncentracijas meduje su kitų mokslininkų paskelbtais duomenimis, galima tei-

gti, jog kitų mokslininkų nustatytos Pb koncentracijos yra didesnės, pavyzdžiui, lenkų – 396÷1730 µg/kg (Dobr-

zancki, 1994), vengrų – $3,2 \pm 186$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Caroli et al., 2000), vokiečių – 40 ± 273 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ruhnke, 1993). Kituose straipsniuose pateikiamos panašios Pb koncentracijos (Rahed, Soltan, 2004; Yilmaz, Yavuz, 1999).

Cd koncentracija meduje įvairuoja nuo minimalios – $4,1$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ – iki maksimalios – $14,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, nustatytos meduje iš Elektrėnų (1 pav.). Vidutinė Cd koncentracija lietuviškame meduje siekia $7,4$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, 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. Kitų šalių tyrėjų darbuose pateikiamos įvairios Cd koncentracijos meduje: panašios į šio tyrimo (Rahed, Soltan, 2004; Garcia et al., 2003), mažesnės, kai Cd koncentracija įvairuoja nuo $0,5$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ iki $0,7$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Caroli et al., 2000; Camina et al., 2004) ir gerokai didesnės – nuo 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ iki 63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Dobrzanski, 1994; Ruhnke, 1993; Kastner, Groschner, 1994).

Cu ir Zn yra svarbūs mikroelementai, užtikrinantys normalų organizmo sistemų funkcionavimą. Jie įeina į baltymų, fermentų sudėtį, dalyvauja baltymų sintezėje, medžiagų apykaitoje. Pavyzdžiui, Zn stygius organizme gali lemti imuniteto silpnėjimą, ilgesnį žaizdų gijimą,

depresiją, regėjimo, skonio ir uoslės jutimų sutrikimus, impotenciją (Smalinskienė ir kt., 2001). Tačiau dideli šių mikroelementų kiekiai žalingi žmogaus organizmui – gali pasireikšti ląstelių metabolizmo sutrikimai (Eriksson et al., 2004). Cu ir Zn sklaida tirtuose medaus bandiniuose pateikta 2 pav.

Cu kiekis medaus bandiniuose įvairuoja – $119,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ – $342,9$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, o vidutinė šio elemento koncentracija meduje siekia $208,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$. Yra duomenų, kad Cu koncentracija meduje yra 4 – 8 kartus (Ruhnke, 1993) arba 5 – 14 kartų (Yilmaz, Yavuz, 1999) didesnė nei mūsų nustatyta.

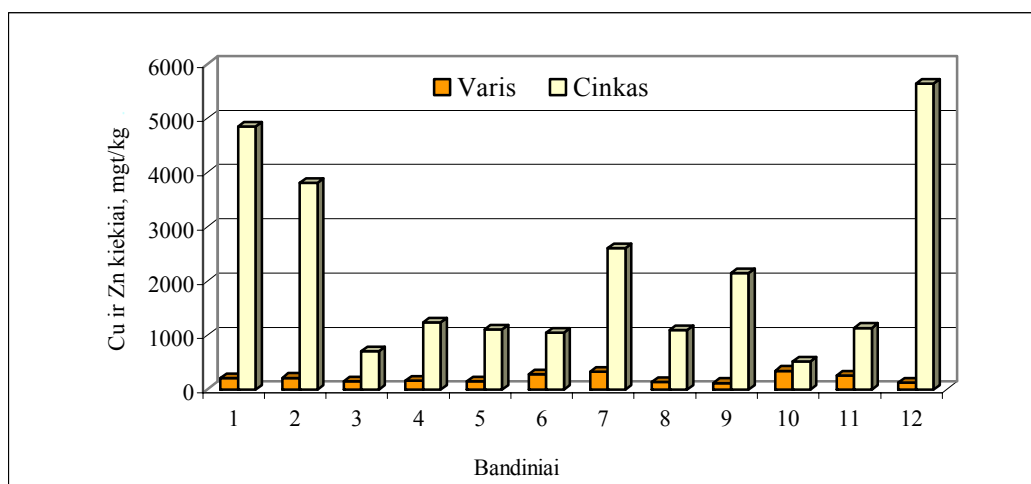
Zn kiekis meduje priklauso ne tik nuo bityno geografinės padėties, dirvos rūgštingumo, bet ypač nuo bitininkystės įrankių, medaus centrifugavimo, laikymo, transportavimo indų bei technologijos proceso pažeidimų. Vidutinė Zn koncentracija siekia 1235 $\mu\text{g}/\text{kg}$, o didžiausia yra beveik 5639 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Literatūroje randama duomenų, kad Zn koncentracija meduje įvairuoja daug labiau – 500 – 19500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Iskander, 1995).

Sr kiekis medaus bandiniuose varijuoja ypač smarkiai. Mažiausi ir didžiausi jo kiekiai skiriasi per 10 kartų, o vidutinis siekia $106,5$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2 lentelė).

2 lentelė. Sunkiųjų metalų ir mikroelementų Box-Whisker sklaida medaus bandiniuose, $\mu\text{g}/\text{kg}$

	Pb	Cd	Cu	Zn	Sr	Rb	Ba	Ce*	La*	U*
Min.	2,9	4,1	119,6	514,0	19,5	193,0	5,8	3,9	1,8	0,8
25%	3,3	5,9	142,8	1071,0	74,4	459,0	16,6	4,5	2,4	3,4
Md.	7,0	7,4	208,6	1235,0	106,5	625,0	36,6	6,5	2,7	5,6
75%	11,9	9,9	267,8	3205,0	150,3	755,0	47,7	10,4	3,2	6,8
Maks.	22,1	14,6	342,9	5639,0	240,9	2447,0	71,3	31,9	16,0	8,0

* – koncentracija ng/kg



2 pav. Vario ir cinko kiekis medaus bandiniuose

Pagal Rb kiekį meduje galima skirti miško medų nuo pievų medaus. Miško medus yra tamsus, jame daug daugiau rubidžio. Daugiausia šio elemento rasta Labanoro girios Stirnių meduje (3 pav., 1 mėginys), o mažiausiai – Šiaulių mieste rinktame meduje (3 pav., 12 mėginys).

Vidutinis Ba kiekis medaus bandiniuose siekia $36,6$

$\mu\text{g}/\text{kg}$ (2 lentelė). Bandiniuose jo koncentracija įvairuoja nuo minimalios – $14,9$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ – Matuizose surinktame meduje iki maksimalios – $71,3$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ – Stirnių meduje iš Labanoro girios (2 lentelė).

Mikroelementams priskiriami ir retieji elementai, todėl buvo svarbu nustatyti lantanoidų ir aktinoidų kieki

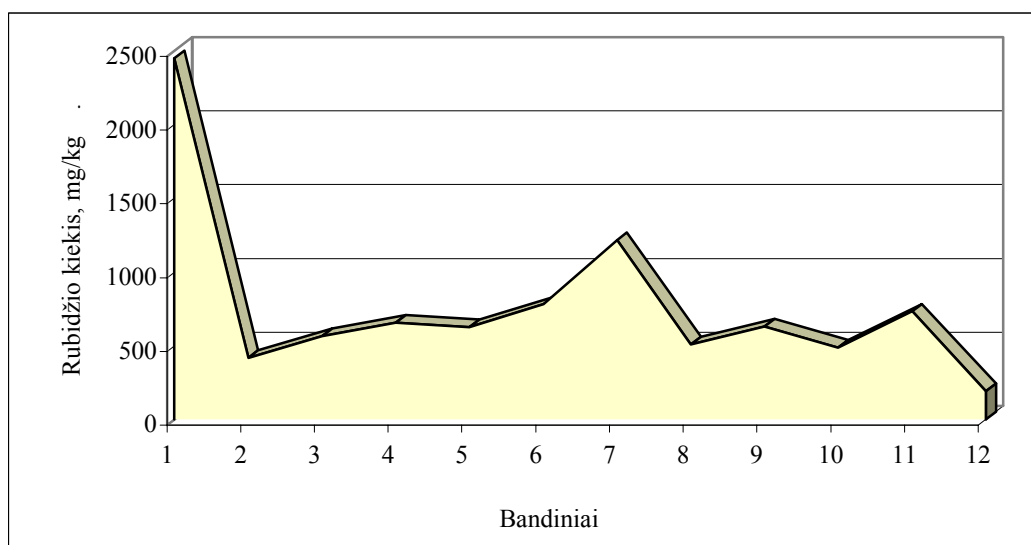
meduje. Lietuviško medaus bandiniuose rasti šių elementų ppt ($1 \cdot 10^{-9}$ g/kg) kiekiai. Vidutinė Ce koncentracija yra 6,5 ng/kg, La – 2,7 ng/kg, U – 5,6 ng/kg (2 lentelė). Daugiausia šių retųjų elementų rasta Kaune surinktame meduje, o kiekis, ženkliai didesnis už vidutinį, meduje iš Elektrenų. Vokiško medaus bandiniuose, tirtuose tuo pačiu prietaisu, šių elementų neaptikta.

Švino koncentracijos žuvų mėsoje sklaida parodyta 4 lentelėje. Iš analizės duomenų matyti, kad maksimalus Pb kiekis – 2,125 mg/kg – penkis kartus viršijantis DLK (Lietuvoje – 0,4 mg/kg), rastas žuvyje iš Elektrenų tvenkinio.

Manome, kad tai išimtinis atvejis, tačiau pagrindžia būtinumą nuolat tirti sunkiųjų metalų koncentraciją žuvienoje. Trijuose žuvų mėsos bandiniuose Pb kiekis įvairuoja nuo 0,381 mg/kg iki 0,387 mg/kg, t. y. yra artimas DLK. Mažiausiai švino – 0,116 mg/kg ir 0,117 mg/kg – rasta Dūkšto ežero žuvyse (4 pav., 3 lentelė: 18 ir 19 mėginiai). Iš gautų duomenų galime daryti išvadą, kad žuvų mėsoje nustatytas Pb kiekis neviršija Lietuvoje galiojančios DLK (išskyrus bandinius iš Elektrenuose pagautos žuvies), tačiau 40 proc. bandinių viršija Europos Sąjungoje leistiną šio sunkiojo metalo koncentraciją – 0,2 mg/kg (EC, 2000) (4 pav.).

3 lentelė. Žuvies mėginiai

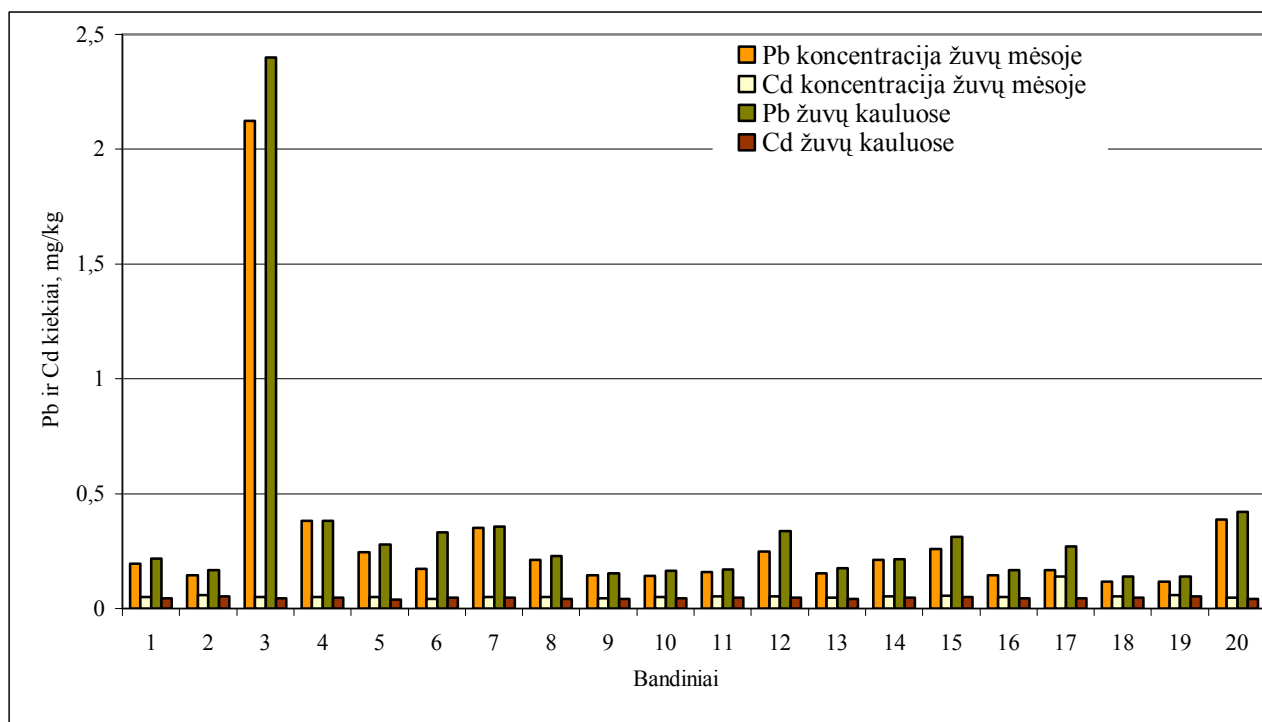
Mėginio Nr.	Lietuvos vietovė	Žuvies rūšis
1.	Salako ežeras (Utenos apskritis)	Kuoja
2.	Salako ežeras (Utenos apskritis)	Ešerys
3.	Elektrenų tvenkinys	Plakis
4.	Elektrenų tvenkinys	Kuoja
5.	Elektrenų tvenkinys	Ešerys
6.	Nemunas prie Birštono	Karšis
7.	Nemunas prie Birštono	Ešerys
8.	Nemunas prie Alytaus	Kuoja
9.	Nemunas prie Alytaus	Plakis
10.	Kauno marios	Kuoja
11.	Kauno marios	Šapalas
12.	Nemuno delta, Kuršių marios	Stinta
13.	Nemuno jūra, Šilutės rajonas	Kuoja
14.	Dusios ežeras, Lazdijų rajonas	Kuoja
15.	Babruko ežeras, Trakai	Kuoja
16.	Totoriškių ežeras, Trakai	Ešerys
17.	Vištyčio ežeras, Vilkaviškio rajonas	Kuoja
18.	Dūkšto ežeras, (Utenos apskritis)	Lynas
19.	Dūkšto ežeras, (Utenos apskritis)	Lydeka
20.	Ventos upė, Mažeikiai	Kuoja



3 pav. Rubidžio kiekis medaus bandiniuose

4 lentelė. Sunkiųjų metalų Box-Whisker sklaida žuvų mėsoje bei kauluose, mg/kg

	Žuvų mėsoje				Žuvų kauluose			
	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn
Min.	0,116	0,042	0,125	10,03	0,138	0,040	0,061	46,4
25%	0,146	0,049	0,131	10,47	0,162	0,043	0,216	91,5
Md.	0,181	0,050	0,289	14,84	0,221	0,046	0,376	122,3
75%	0,216	0,054	0,417	20,99	0,336	0,048	0,650	174,3
Maks.	2,125	0,140	0,564	22,00	2,401	0,053	1,234	530,9



4 pav. Švino ir kadmio kiekis žuvų mėsos ir kaulų bandiniuose

Kitų mokslininkų tyrimais žuvų mėsoje rasta Pb koncentracija artima mūsų nustatytai ir įvairuoja nuo 0,02 iki 0,1 mg/kg, tačiau yra rasta ir 0,96 mg/kg (Gerulaitis, Valiūšienė, 1994).

4 lentelėje pateikta Pb koncentracijos sklaida žuvų kauluose ir mėsoje. Maksimalus švino kiekis kauluose yra 2,401 mg/kg. Žuvų kauluose šio metalo koncentracija yra didesnė nei mėsoje, bet neviršija leistinų priemaišų kiekio pašarų papilduose, gautuose perdirbus žuvis ar kitus jūros gyvius (Adomaitytė, 2001). Švino koncentracijos žuvų kauluose ir mėsoje skirtumas įvairuoja nuo 0,003 mg/kg iki 0,276 mg/kg (4 pav.).

Maksimali kadmio koncentracija – 0,14 mg/kg (4 lentelė), rasta žuvies iš Vištyčio ežero mėsoje, yra didesnė už LR HN 54:2001 DLK (0,1 mg/kg) ir beveik 3 kartus viršija ES galiojančią DLK (0,05 mg/kg). Kituose žuvų mėsos mėginiuose nustatyta Cd koncentracija įvairuoja nuo 0,042 iki 0,058 mg/kg (4 pav.) ir 8 mėginiuose nežymiai viršija ES šalyse galiojančią DLK (EC, 2000). Kiti mokslininkai, atliekantys panašius tyrimus, žuvų mėsoje randa mažiau Cd – nuo 0,03 iki 0,06 mg/kg (Bosnić, Puntarić, 2003).

Cd kiekis žuvų kauluose įvairuoja panašiai kaip ir žu-

vienoje – nuo 0,04 iki 0,053 mg/kg ir yra nežymiai mažesnis nei žuvų mėsoje, išskyrus 6-ąjį mėginį (4 pav.).

Potencialiai toksiško vario ir cinko koncentracijos sklaida žuvų kauluose ir mėsoje pateikta 4 lentelėje. Vandens gyvūnija ypač jautriai reaguoja į padidėjusią Zn koncentraciją, nes slopinamas planktono fotosintezės procesas (Marquardt, Schafer, 1994). Cu kiekis žuvų mėsoje įvairuoja nuo mažiausio 0,125 mg/kg iki didžiausio 0,564 mg/kg, o žuvų kaulų bandiniuose – nuo 0,061 mg/kg iki maksimalios – net 1,234 mg/kg. Zn koncentracija žuvų mėsoje įvairuoja nuo 10 iki 22 mg/kg, o kauluose šio metalo yra daugiau – Md.=122,3mg/kg. Maksimalus cinko kiekis žuvų kauluose yra 530,9 mg/kg.

Žuvų mėsos ir kaulų bandiniuose buvo nustatyta ir radioaktyviųjų elementų urano, cezio izotopų ^{238}U ir ^{133}Cs koncentracija: U – 0,02 mg/kg, Cs – 0,01 mg/kg.

Išvados:

1. Sunkiųjų metalų kiekis lietuviškame meduje įvairuoja: Pb – $2,9 \div 22,1$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd – $4,1 \div 14,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cu – $119,6 \div 342,9$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, Zn – $514,0 \div 5638,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, bet neviršija Lietuvos higienos normose nurodytos DLK. Lietuviškame meduje sunkiųjų metalų nustatyta mažiau nei kitų

ES šalių meduje. Jis yra ekologiškai švaresnis ir gali sėkmingai konkuruoti rinkoje.

2. Pagal rubidžio kiekį medų galima rūšiuoti į miško ir pievų. Labanoro girios meduje rasta 2446,5 µg/kg rubidžio, 4÷12 kartų daugiau nei kituose medaus bandiniuose, o pagal koreliaciją tarp sunkiųjų metalų kiekio medus gali būti aplinkos taršos indikatorius.

3. Žuvienoje Pb kiekis neviršija Lietuvos higienos normoje nurodytos DLK, išskyrus vieną bandinį, kuriame rasta 2,125 mg/kg švino, 5 kartus daugiau už DLK, tačiau 40 proc. bandinių viršija Europos Sąjungoje leistiną šio sunkiojo metalo koncentraciją (0,2 mg/kg). Vieninteliame bandinyje nustatytas ir Lietuvos higienos normoje nurodytą DLK viršijantis Cd kiekis (0,14 mg/kg). 45 proc. bandinių Cd koncentracija viršija ES leistiną šio sunkiojo metalo koncentraciją (0,05 mg/kg).

4. Pb, Cd, Cu ir Zn kiekis žuvų kauluose neviršija leistinų priemaišų kiekio pašarų papilduose, gautuose perdirbus žuvis ar kitus jūros gyvius. Nustatyta, kad Pb, Cu ir Zn koncentracija žuvų kauluose yra didesnė nei žuvienoje, o Cd koncentracija žuvų kauluose yra nežymiai mažesnė nei žuvų mėsoje.

Literatūra

- Adomaitytė I. Pašarų ir pašarų priedų gamybos, laikymo, gabenimo, panaudojimo, prekybos jais ir kokybės kontrolės normatyvinių aktų rinkinys. LR ŽŪM, 2001.
- Gerulaitis A., Valiušienė V., Sunkieji metalai žuvyse bei jų poveikis Nemuno žemupio ir Kuršių marių ichtiofaunai. LMA konferencijos „Nemuno baseino vandens užterštumas ir jo biologinis poveikis ekosistemai“ medžiaga. Vilnius, 1994. P. 73–81.
- Smalinskienė A., Abrachmanovas O. ir kt. Ligoniu, sergančių lėtiniu inkstų nepakankamumu, mikroelementų koncentracijų tyrimas. Biomedicina, 2001, T. 1. Nr. 2. P. 93–97.
- LR HN 54. Maisto produktai. Didžiausios leidžiamos teršalų ir pesticidų koncentracijos, 2001.
- LST 1613. Žuvis ir jų produktai. Priėmimas, mėginių sudarymas ir paruošimas tyrimams LST biul. Nr.11:2000.
- Bosnir J., Puntarić D. Toxic metals in fresh water fish from the Zagreb area as indicators of environmental pollution. Coll Antropol. 2003. P. 9–31.
- Caroli S., Forte G., Alessandrelli M. et al. A pilot study for the production of a certified reference material for trace elements in honey. Microchemical journal, 2000. T. 67 (1–3). P. 227–233.
- 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.
- Dobrzański 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.
- 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.
- European Commission. Amending Commission Regulation (EC) N° 194/97 of 31 January 1997 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. Brussels, 2000. P. 2–28.
- 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.
- Iskander F. Y. Trace and minor elements in four commercial honey brands. Journal Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1995. T. 201. P. 401–408.
- Yilmaz H., Yavuz O. Content of some trace metals in honey from south – eastern Anatolia. Food Chemistry, 1999. T. 65. P. 475–476.
- Kastner B., Groschner P. Untersuchung von Qualität und Rückständen bei Bienenhonig. Deutsche Lebensmittel – Rundschau. 1994. T. 90. P. 146–150.
- 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.
- Ruhnke G. Spurenelemente in Honigen der Prämierung 1992. Allgemeine Deutsche Imker Zeitung. 1993. T. 27. S. 26.
- Marquardt H., Schafer S. G. Toxikologie. B. J. Wissenschaftsverlag, 1994. S. 504–549.
- Minitab Statistical Software. Minitab Inc., 1999. P. 120.
- Onyenekwe P. C., Staniskienė B., Palavinskas R., Boess C., Concentration of heavy metals in fish from Berlin, Lithuanian and Nigerian inland waters. Toxicology Letters. Oslo, 1999. P. 57–58.
- Souci, Fachmann, Krauf. Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nahwert – Tabellen, 1994. S. 1001.

Gauta 2007 06 21