

LIETUVOJE PARDUODAMO MEDAUS UŽTERŠTUMAS SUNKIAISIAIS METALAIS IR PESTICIDAIS

Ervydas Juodišius¹, Aušra Šimonėlienė²

¹*Kauno technologijos universiteto Maisto institutas, Taikos pr. 92, LT-51180 Kaunas;
tel. 31 24 72; el. paštas: lmai@lmai.lt*

²*Kauno kolegija, Pramonės pr. 22, LT-50468 Kaunas; tel. 35 23 12; el. paštas: ausra.simoneliene@kauko.lt*

Santrauka. Medaus mėginiuose, surinktuose įvairiose Lietuvos vietovėse ir prekybos tinkle, buvo ištirti sunkiųjų metalų – Pb (švino), Cd (kadmio), Zn (zinko), Cu (vario), Cr (chromo), Ni (nikelio) kiekis bei pesticidų – alachloro, aldrino, dieldrino, azinfoso mitilo, brompropilato, chlordan, chlorveninfoso, chlorpirifoso mitilo, DDT, DDE, deltametrino, diazinono, dichlorvosos, endosulfano, endrino, etiono, fenitrotiono, fenvalerato, fenofono, heptachloro, alfaek-sachorcikloheksano, lindano, betaheksachorcikloheksano, malationo, metidationo, parationo, parationo metilo, permetrino, fozolono, piperonilo butoksido, piretroidų, pirimifosmetilo, kvintozeno, ditiokarbonatų likučiai. Sunkiųjų metalų kiekis buvo įvairus: Pb 0,018÷0,189 mg/kg, Cd – 0,001÷0,014 mg/kg, Cu – 0,188÷0,788 mg/kg, Zn – 0,350÷41,25 mg/kg, Cr – 0,200÷0,344 mg/kg, Ni – 0,206÷0,350 mg/kg. Vienas mėginys iš Kretingos savivaldybės teritorijos išsiskyrė santykinu dideliais sunkiųjų metalų Zn (41,25 mg/kg), Pb (0,189 mg/kg) ir Cd (0,14 mg/kg) kiekiu, kuris 18; 4,4 ir 2,6 karto viršijo kitų mėginių atitinkamų metalų kiekio vidurkį. Vekiausiai ši medų bitininkas laikė cinkuotame inde. Pesticidų likučių nė viename tirtame mėginyje neaptikta.

Raktažodžiai: medus, sunkieji metalai, pesticidai.

TRACE METALS AND PESTICIDE RESIDUES IN HONEY ON THE LITHUANIAN MARKET

Ervydas Juodišius¹, Aušra Šimonėlienė²

¹*Food Institute of Kaunas University of Technology, Taikos pr. 92, LT-51180 Kaunas, Lithuania;
Tel. +370 37312472; e-mail: lmai@lmai.lt*

²*Kaunas University of Applied Sciences, Pramonės pr. 22, LT-50468 Kaunas, Lithuania;
e-mail: ausra.simoneliene@kauko.lt*

Summary. The amount of trace metals Pb (lead), Cd (cadmium), Zn (zinc), Cu (copper), Cr (chromium), Ni (nickel) and pesticide residues – alachlor, aldrin, dieldrin, azinfoso mitilo, brompropilate, chlordan, chlorveninfos, chlorpirifoso mitil, DDT, DDE, deltametrin, diazinon, dichlorvos, endosulfan, endrin, etion, fenitrotion, fenvalerat, fenofon, heptachlor, α -eksachorcikloheksan, lindan, β - heksachorcikloheksan, malation, metidation, paration, paration-metil, permetrin, fozolon, piperonil butoksid, piretroides, pirimifosmetil, kvintozen, ditiocarbonates (xanthates) were determined in samples of honey, collected from different parts of Lithuania and from Lithuanian market. The concentrations of trace metals in Lithuanian honey vary within a large range: Pb 0.018 ÷ 0.189 mg/kg, Cd 0.001 ÷ 0.014 mg/kg, Cu 0.188 ÷ 0.788 mg/kg, Zn 0.350 ÷ 41.25 mg/kg, Cr 0.200 ÷ 0.344 mg/kg, Ni 0.206 ÷ 0.350 mg/kg. In honey imported from Spain and Poland the amount of trace metals was higher: Pb 0.045 ÷ 0.147 mg/kg, Cd 0.006 ÷ 0.01 mg/kg, Cu 0.375 ÷ 0.725 mg/kg, Zn 1.04 ÷ 1.98 mg/kg, Cr 0.282 ÷ 0.425 mg/kg, Ni 0.247 ÷ 0.363 mg/kg, respectively. One sample of honey, which was collected in Kretinga surroundings and held in a barrel covered with zinc, was highly allocated with trace metals – Zn 41.25 mg/kg, Pb 0.189 mg/kg and Cd 0.14 mg/kg. This was 3-18. times higher compared to other samples. In all investigated samples there were no pesticide residues.

Key words: honey, trace metals and pesticide residues.

Įvadas. Medus nuo seniausių laikų buvo maistas, saldimynas ir vaistas. Ir šiandien dauguma žmonių mano, kad medus yra švariausias, sveikiausias ir natūraliausias iš visų maisto produktų. Deja, didėjant aplinkos taršai, tokia nuomonė ne visada yra teisinga.

Medų gali teršti du šaltiniai: aplinka, kur bitės renka medų, ir bitininkavimo būdas (Bogdanov, 2005). Pesticidai, sunkieji metalai, bakterijos, radioaktyviosios medžiagos per augalus, orą ir vandenį patenka į nektarą, žiedadulkes, pikį ir bičių parnešamos į avilį (Porrini et al., 2003). Bitininkas, naudodamas akaricidus nuo varoatozės (Gomis et al., 1996; Martel, Zeggane, 2002; Sabatini et al., 2003), antibiotikus nuo amerikinio ir europinio puvi-

nių (Sabatini et al., 2003; Reybroek, 2003), pesticidus nuo vaškinės kandies (Bogdanov et al., 2004), repelentus bitėms nuo korių nuvyti (McKee, 2003), taip pat gali užteršti medų.

Kadangi medus dažniausiai vartojamas kaip vaistas arba sveikatinantis maisto priedas, jame turi būti kuo mažiau pašalinių, sveikatai pavojingų medžiagų.

Pastaruosiu metu daugelyje šalių daug dėmesio skiriama medaus taršos sunkiaisiais metalais tyrimams (Hernandez et al., 2005; Tuzen, Soylak, 2005; Erbilir, Erdogul, 2005; Conti, Botre, 2001; Munoz, Palmero, 2006; Fredes, Montenegro, 2006; Rahed, Soltan, 2004; Čelechovska, Varlova, 2001; Ferrer et al., 2004); keli atlikti ir

Lietuvoje (Staniškienė ir kt., 2005; Staniškienė et al., 2006), bet jų nepakanka situacijai įvertinti.

Darbo tikslas – nustatyti sunkiųjų metalų Pb, Cd, Zn, Cu, Cr ir Ni kiekį bei pesticidų likučius meduje, parduodamame Lietuvos rinkoje.

Medžiagos ir metodai. Tyrimams atrinkti septyni 2006 m. kopto medaus bandiniai iš įvairių Lietuvos vietovių ir trys importinio medaus pavyzdžiai iš prekybos tinklo. Importuotas medus buvo iš Ispanijos ir Lenkijos, o vienas mėginys buvo su nuoroda „EB mišinys“. Medaus charakteristikos pateiktos 1 lentelėje. Kadangi bitininkavimo technologijos gali daryti įtaką medaus taršai, dalis

bandinių išgyta smulkiuose bitynuose, kur bičių šeimų skaičius neviršija 20 (bandiniai Nr. 1, 4, 5), ir stambiuose bitynuose, kur yra 50 ir daugiau bičių šeimų (bandiniai Nr. 2, 3, 6, 7). Trys bandiniai parinkti miesto bitynuose (bandiniai Nr. 1, 2, 4).

Sunkiųjų metalų koncentracija nustatyta atominės absorbcijos spektrometriniu metodu, pesticidų tyrimas, kaip nurodyta Europos farmakopėjos 2.8.13 straipsnyje, atliktas Lietuvos žemdirbystės instituto Agrocheminių tyrimų centro Analitiniame skyriuje.

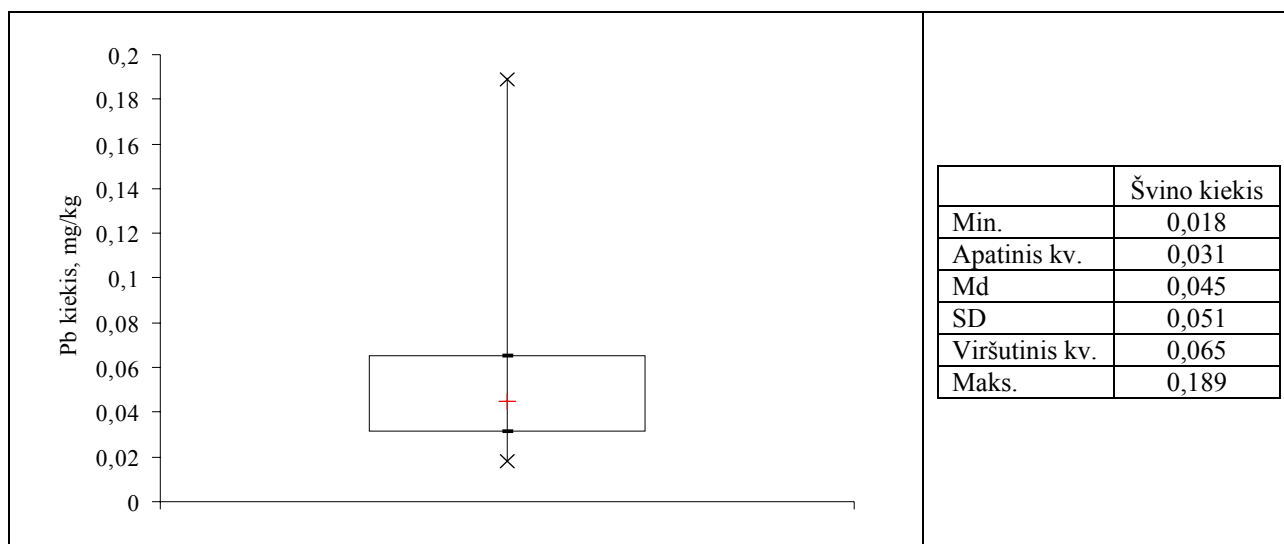
Statistiškai duomenys apdoroti „Excel“ programos priedu SPC XL 2000.

Lentelė. **Medaus mėginių kilmės charakteristikos**

Bandinio Nr.	Vietovė	Botaninė kilmė
1	Kauno m., Linksmadvaris	Poliflorinis
2	Kauno raj., Akademija	Pavasarinis, koptas po sodų žydėjimo
3	Lazdijų raj., Noragėlių k.	Esparceto
4	Vabalninkas	Poliflorinis
5	Kretingos sav., Joskaudų k.	Poliflorinis
6	Pasvalio raj., Kamardės miškas	Liepų
7	Ukmergės raj.	Poliflorinis
8	Ispanija	Poliflorinis
9	Lenkija	Poliflorinis
10	EB mišinys	Akacijų

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas. Švinas – vienas toksiškiausių sunkiųjų metalų. Jo vidutinė koncentracija tirtuose mėginiuose buvo $Md=0,045$ mg/kg (1 pav.). Daugiausia švino – 0,189 mg/kg – rasta meduje iš Kretingos rajono, Joskaudų kaimo. Jame šio metalo buvo 10,5 karto daugiau, nei mažiausiai jo turinčiame meduje iš Ukmergės raj. (0,018 mg/kg). Galima būtų manyti, kad

tiesiog švino meduje yra dėl to, jog bitynas yra šalia kelio, jungiančio Šventają su Darbėnais, bet eismas šiame kelyje nėra intensyvus. Meduje (mėginys Nr. 1), surinktame Kauno mieste, Aleksote, kur eismas gana intensyvus, švino rasta tik 0,023 mg/kg. Veikiausiai bitės rinko medų iš augalų, augančių šalia esančiame upelio slėnyje ir už jo plytinčiuose nederbamuose laukuose.



1 pav. **Švino kiekio medaus bandiniuose Box-Whisker sklaidos diagrama**

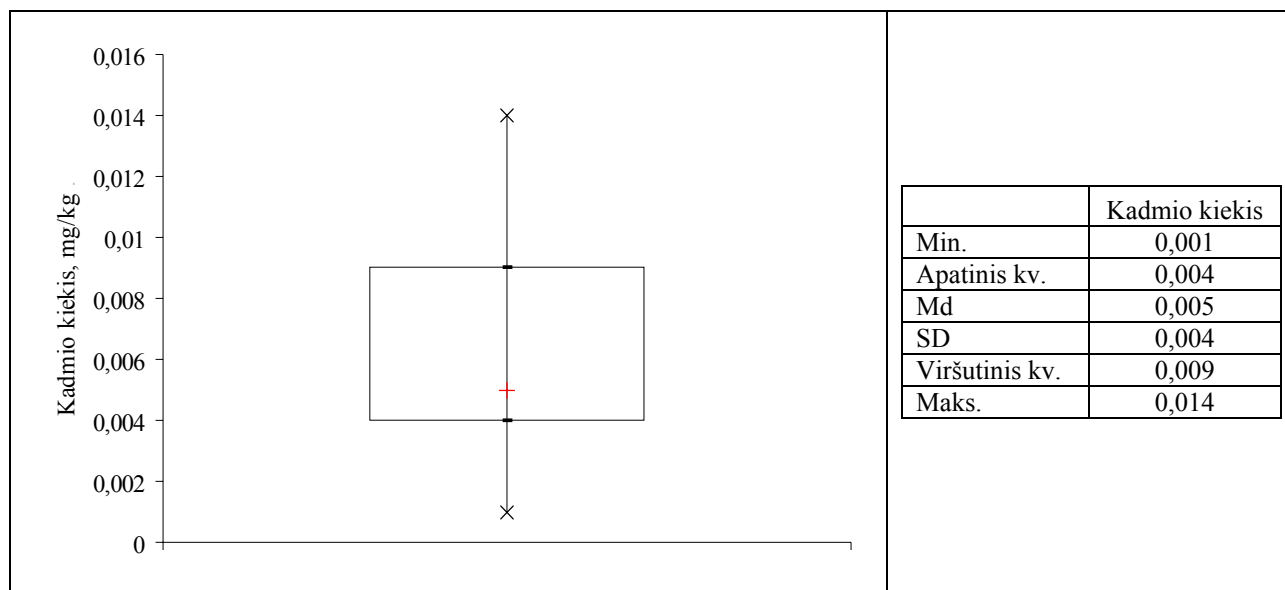
Pavasariname meduje (bandinys Nr. 2), surinktame Akademijos miestelio pakraštyje, bityne šalia T. Ivanausko Obelynės, Pb buvo 0,078 mg/kg. Nors aplinkui bityną daug sodų, tačiau netoliese vykstančios privačių namų

statybos, automobilių eismas ir naudojama statybinė technika galėjo turėti įtakos oro taršai. Didelė tikimybė, kad buvo užteršti ir žydinčių augalų žiedai; dėl to meduje buvo daugiau švino. Kituose medaus mėginiuose švino kon-

centracija neviršijo 0,05 mg/kg. Nustatyta švino koncentracija meduje iš Lazdijų raj. – 0,04 mg/kg, Vabalninko – 0,041 mg/kg, importuoto iš Ispanijos – 0,047 mg/kg, iš Lenkijos – 0,045 mg/kg. Meduje, surinktame Pasvalio raj., Kamardės miške, švino buvo 0,053 mg/kg.

B. Staniškienės ir su grupe tyrėjų 2000 m. (Staniškienė ir kt., 2005) ir 2004 m. (Staniškiene et al., 2006) tirtame meduje nustatyta švino atitinkamai 0,002–0,022 mg/kg ir 0,0029–0,022 mg/kg mažiau nei mūsų tyrimais (0,018–0,189) mg/kg.

Vidutinis kadmio kiekis tirtame bandinyje buvo $Md=0,005$ mg/kg (2 pav.). Kadmio, kaip ir švino, daugiausia rasta meduje iš Kretingos raj. – 0,014 mg/kg ir importuotame iš Ispanijos – 0,010 mg/kg, o mažiausiai – meduje iš Ukmergės raj. – 0,001 mg/kg. Nors Kauno mieste surinktame meduje švino buvo nedaug, kadmio aptikta daugiau, nei kituose lietuviško medaus bandiniuose – 0,008 mg/kg. Iš Lenkijos importuotame meduje Cd rasta 0,006 mg/kg.

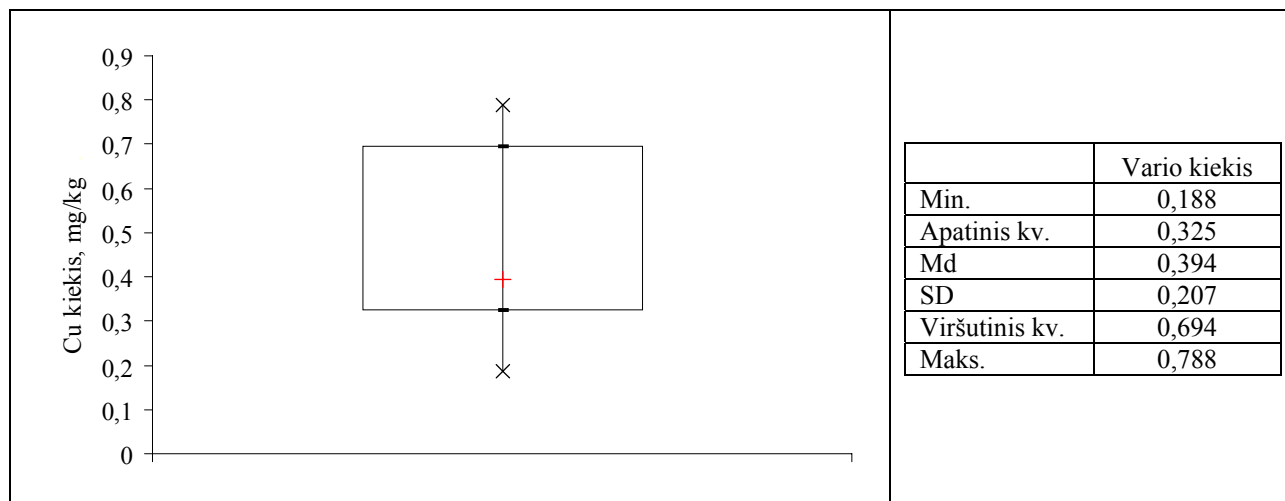


2 pav. Kadmio kiekio medaus bandiniuose Box-Whisker sklaidos diagrama

Palyginus anksčiau šalies meduje rastą Cd kiekį (Staniškienė ir kt., 2005) ir mūsų nustatytąjį, sutapo net mažiausios ir didžiausios jo reikšmės. Artima ir medaus bandiniuose rasto kadmio reikšmių sklaida, tik mūsų atveju – mažesnis apatinis kvartilis.

Vidutinis vario kiekis tirtuose medaus bandiniuose – $Md=0,394$ mg/kg (3 pav.). Šio elemento kiekis įvairuoja nuo 0,014 mg/kg (meduje iš Ukmergės) iki 0,788 mg/kg

(meduje iš Kretingos). Didesniu Cu kiekiu išsiskyrė medus, iškoptas Akademijos miestelyje – 0,663 mg/kg, importuotame iš Lenkijos – 0,725 mg/kg. Mažiau nei vidutiniškai vario rasta Kauno, Lazdijų ir ispaniškame meduje – atitinkamai 0,281 mg/kg, 0,369 mg/kg ir 0,375 mg/kg. Šių tyrimų metu vidutinis Cu kiekis buvo didesnis nei maksimalus nustatytas meduje, surinktame 2000 metais (0,343 mg/kg).



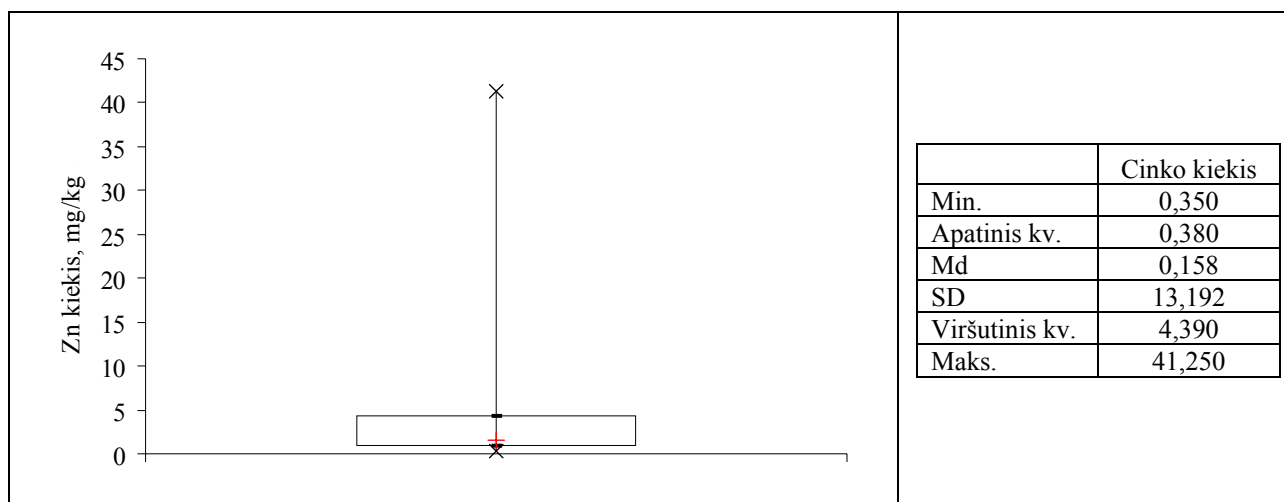
3 pav. Vario kiekio medaus bandiniuose Box-Whisker sklaidos diagrama

Kitose šalyse vario meduje aptinkama panašiai kaip Lietuvoje, pvz.: Čekijoje – 1,55 mg/kg (Čelechovska, Varlova, 2001), Turkijoje – 0,54 mg/kg (Tuzen, Soyak, 2005); kitose šalyse daugiau – Čilėje – 4,32 mg/kg (Freddes, Montenegro, 2006).

Tarp bandinių Zn koncentracija išsiskyrė Kretingos savivaldybės Joskaidų kaimo medus – 41,25 mg/kg (4 pav.). Jame šio elemento 118 kartų daugiau, nei mažiausiai cinko turėjusiam meduje iš Ukmergės rajono. Tiek

daug cinko negalėjo patekti į medų su nektaru. Manoma, kad bitininkas ne tik cinkuotos skardos medsukiu suko medų, bet ir laikė jį cinkuotame inde.

Kauno mieste ir Vabalninke suktame meduje Zn koncentracija viršijo 4 mg/kg ir buvo atitinkamai 4,54 mg/kg ir 4,24 mg/kg. Visuose kituose bandiniuose jo buvo mažiau: Lazdijų rajono meduje – 0,781 mg/kg, Akademijos – 0,919 mg/kg, Pasvalio – 1,58 mg/kg, importuotame iš Ispanijos – 1,4 mg/kg, iš Lenkijos – 1,98 mg/kg.



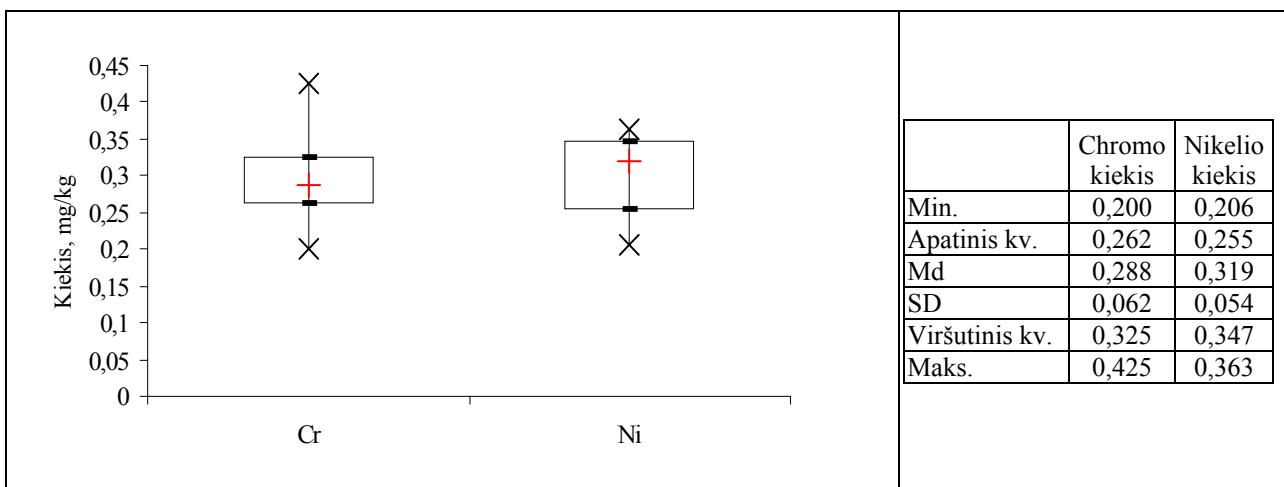
4 pav. Cinko kiekio medaus bandiniuose Box-Whisker sklaidos diagrama

Chromo ir nikelio daugiausia buvo rasta ispaniškame meduje – atitinkamai 0,425 mg/kg ir 0,363 mg/kg (5 pav.). Kaip žinoma, pagrindiniai Cr ir Ni taršos šaltiniai yra šiluminės elektrinės, sunkiosios pramonės įmonės, automobilių išmetamos dujos (Motuzas ir kt., 2001), todėl tikėtina, kad šių elementų daugiau turėtų būti meduje iš urbanizuotų vietovių. Tą patvirtina tyrimų duomenys. Kaune surinktame meduje Cr rasta 0,306 mg/kg, Ni – 0,350 mg/kg, Akademijos miestelyje Cr ir Ni po 0,344 mg/kg. Tačiau Vabalninko miestelyje esančio bityno meduje chromo ir nikelio rasta mažiausiai, atitinkamai 0,200

mg/kg ir 0,206 mg/kg. Visų kitų bandinių chromo ir nikelio kiekis neviršijo viršutinio kvartilio ribinės reikšmės.

Chromo ir nikelio lietuviško medaus duomenų palyginti su kitų tyrėjų duomenimis negalėjome, nes tokių literatūroje neradome.

Nikelio itališkame meduje buvo rasta nuo 0,004 mg/kg iki 3,23 mg/kg (Bogdanov, 2005), čilietiškame – 0,01–1,48 mg/kg (16), turkiškame – 0,2–0,8 mg/kg (Demirezen, Aksoy, 2005). Jų maksimalios reikšmės ženkliai viršija rastąsias mūsų meduje.



5 pav. Chromo ir nikelio kiekio medaus bandiniuose Box-Whisker sklaidos diagrama

Bandiniuose Nr. 1, 5, 8, 9, 10 buvo ieškoma pesticidų – alachloro, aldrino, dieldrino, azinfoso mitilo, bromproilato, chlordano, chlorveninfoso, chlorpirifoso mitilo, DDT, DDE, deltametrino, diazinono, dichlorvosu, endosulfano, endrino, etiono, fenitrotiono, fenvalerato, fenofono, heptachloro, alfaeksachorcikloheksano, lindano, betaheksachorcikloheksano, malationo, metidationo, parationo, parationo metilo, permetrino, fozolono, piperonilo butoksido, piretroidų, pirimifosmetilo, kvintozeno, ditiokarbonatų likučių, bet nė vieno jų nerasta.

Išvados.

1. Sunkiųjų metalų kiekis mūsų tirtame, Lietuvoje surinktame, meduje įvairuoja: Pb – 0,018÷0,189 mg/kg, Cd – 0,001÷0,014 mg/kg, Cu – 0,188÷0,788 mg/kg, Zn – 0,350÷41,25 mg/kg, Cr – 0,200÷0,344 mg/kg, Ni – 0,206÷0,350 mg/kg. Importuotame iš Ispanijos ir Lenkijos meduje Pb buvo 0,045÷0,147 mg/kg, Cd – 0,006÷0,01 mg/kg, Cu – 0,375÷0,725 mg/kg, Zn – 1,04÷1,98 mg/kg, Cr – 0,282÷0,425 mg/kg, Ni – 0,247÷0,363 mg/kg.

2. Meduje, surinktame urbanizuotų vietovių zonoje, nustatyta didesnė Cr ir Ni koncentracija: Kaune surinktame meduje Cr rasta 0,306 mg/kg, Ni – 0,350 mg/kg, Akademijos miestelyje – po 0,344 mg/kg, o Vabalninko meduje Cr ir Ni koncentracija buvo mažesnė, atitinkamai 0,200 mg/kg ir 0,206 mg/kg.

3. Tarp viso tirtu medaus savo tarša išsiskyrė bandinys iš Kretingos sav. Joskaidų kaimo. Jo Zn koncentracija buvo 18, Pb – 4,4, o Cd – 2,6 karto didesnė, nei likusių mėginių atitinkamų metalų kiekio vidurkis.

4. Atliekant bitininkavimo darbus labai svarbu naudoti tinkamus, higieniškus įrankius bei talpykles medui laikyti. Netinkamais bitininkavimo įrankiais (kalnu, atakiavimo šakutėmis ir peiliais) ir medaus laikymo indais (padengtais cinku ar aprūdijusiais) galima sugadinti ir gerą, kokybišką medų.

Literatūra

- Bogdanov S. Contaminants of bee products // *Apiologie*. 2005. No. 37, P. 1–18.
- Bogdanov S., Kilchenmann V., Seiler K., Pfefferli H. et al. Residues of *para*-dichlorobenzene in honey and beeswax // *Journal of Apicultural Research*. 2004. Vol. 43, No. 1, P. 14–17.
- Čelechovska I., Varlova L. Groups of honey – physicochemical properties and heavy metals // *Acta Veterinaria*. 2001. Vol. 70, P. 91–95.
- Conti M. E., Botre F. Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2001. Vol. 69, No. 3, P. 267–282.
- Demirezen D., Aksoy A. Determination of heavy metals in bee honey using by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) // *GU Journal of Science*. 2005. Vol. 18, No. 4, P. 569–575.
- Erbilir F., Erdogru O. Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş city, Turkey // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2005, Vol. 109, No. 1–3, P. 181–187.
- Ferrer B. S., Rodriguez G. O., Pena J. et al. Mineral content of the honey produced in Zulia state. Venezuela // *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*. 2004. Vol. 54, No. 3, P. 346–348.
- Fredes C., Montenegro G. Heavy metals and other trace elements contents in Chilean honey // *Ciencia e Investigacion Agraria*. 2006, Vol. 33, No. 1, 50–58.
- Gomis D., Mangas J. J., Castano A., Gutierrez M. D. et al. Determination of acaricides in honey by liquid chromatography with ordinary, narrow-bore, and microbore columns // *Analytical chemistry*. 1996, Vol. 68, No. 21, P. 3867–3870.
- Hernandez O. M., Fraga J. M., Jimenez A. I. et al. Characterization of honey from the Canary Islands: Determination of the mineral content by atomic absorption spectrometry // *Food Chem*. 2005, Vol. 93, No. 3, P. 449–458.
- Martel A. C., Zeggane S. Determination of acaricides in honey by high-performance liquid chromatography with photodiode array detection // *Journal of chromatography*. 2002, Vol. 954, No. 1–2, P. 173–180.
- McKee B. Prevention of residues in honey: a future perspective // *Apiacta*. 2003, No. 38, P. 173–177.
- Motuzas A., Vaisvalavičius R., Prosyčevs I. ir kt. Metodologiniai sunkiųjų metalų kiekio tyrimai autotransporto taršos paveiktų zonų dirvožemiuose // *Apilinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. 2001. Nr.1(15), P. 39–46.
- Munoz E., Palmero S. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology // *Food chemistry*. 2006, Vol. 94, No. 3, P. 478–483.
- Porrini C, Sabatini A., Giroti S. et al. Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination // *Apiacta*. 2003, No. 38, P. 63–70.
- 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, Vol. 17, No. 6, P. 725–735.
- Reybroek W. Residues of antibiotics and sulphonamides in honey on the Belgian market // *Apiacta*. 2003, No. 38, P. 23–30.
- Sabatini A. G., Carpana E., Serra G., Colombo R. Presence of acaricides and antibiotics in samples of Italian honey // *Apiacta*. 2003, No. 38, P. 46–49.
- Staniškiene B., Matusevičius P., Budreckienė R. Honey as an indicator of environmental Pollution // *Apilinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. 2006. T. 36, Nr.2, P. 53–58.
- Staniškiene B., Matusevičius P., Budreckienė R., Sinkevičienė I. Mikroelementai lietuviškame meduje //

Veterinarija ir zootechnika. 2005. T. 30 (52), P. 77–82.

21. Tuzen M., Soylak M. Trace heavy levels in microwave digested honey samples from middle Anatolia, Turkey // *Journal of Food and Drug Analysis*. 2005, Vol. 13, No. 4, P. 343–347.

Gauta 2008 10 08

Priimta publikuoti 2009 02 24