

Helena Stecka, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl

ZAWARTOŚĆ I BIODOSTĘPNOŚĆ WAPNIA, MIEDZI, ŻELAZA, MAGNEZU, MANGANU I CYNKU W KOMERCYJNIE DOSTĘPNYCH KRAJOWYCH MIODACH PSZCZELICH*

Wydziałowy Zakład Chemii Analitycznej Politechniki Wrocławskiej
Kierownik: prof. dr hab. inż. *W. Żywnicki*

Oznaczono zawartości Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn w ogólnodostępnych handlowo polskich miodach pszczelich. Określono ich biodostępność w analizowanych miodach stosując trawienie enzymatyczne w warunkach in vitro oraz filtrację membranową wraz z detekcją pierwiastków za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS).

Hasła kluczowe: pierwiastki, miód, biodostępność, atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu (FAAS).

Key words: elements, honey, bioavailability, flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Miód jest produktem wytwarzanym przez pszczoły z nektaru lub ze spadzi. Choć jego spożycie nie jest duże, w ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie jego właściwościami leczniczymi, odżywczymi oraz prozdrowotnymi (1, 2). Może on być ważnym źródłem energii w diecie człowieka zważywszy na znaczną zawartość fruktozy (27–44%) oraz glukozy (22–41%) (3, 4). Zawartość składników mineralnych w miodach jest stosunkowo nieduża i zależy od jego odmiany, jak również lokalizacji pasieki (5). W miodach nektarowych suma składników mineralnych jest zazwyczaj kilka razy mniejsza niż w przypadku miodów spadziowych, gdzie ich zawartość może przewyższać nawet 1% (6).

Celem pracy było oznaczenie wybranych pierwiastków (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn) w komercyjnie dostępnych krajowych miodach pszczelich, a także określenie ich dostępności biologicznej.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło 18 powszechnie dostępnych w handlu krajowym odmianowych miodów pszczelich nektarowych (A – akacjowy, L – lipowy, G – gryczany, WK – wielokwiatowy, W – wrzosowy) oraz spadziowych (spadź iglasta – SI, spadź liściasta – SL). Próbkę pochodziły od trzech wiodących producentów, tj. Sądecki Bartnik, CD S. A. oraz Huzar.

* Praca współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Zawartość całkowitą Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn w miodach pszczelich oznaczono analizując ich 5,0% (m/m) roztwory wodne, przygotowane przez rozpuszczenie 2,5 g próbek w wodzie redestylowanej. Dla każdego miodu sporządzono 3 równoległe próby. Stężenia pierwiastków oznaczono za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym silnie utleniającym (FAAS). Do tego celu zastosowano aparat Perkin Elmer 1100B oraz metodę krzywych wzorcowych.

Biologicznie dostępną część pierwiastków w analizowanych miodach wyznaczono stosując trawienie enzymatyczne w warunkach *in vitro* z sokiem żołądkowym (o składzie 3,2 g/dm³ pepsyny; 2,0 g/dm³ NaCl oraz 0,08 mol/dm³ HCl) oraz żółciowo-jelitowym (o składzie 10,0 g/dm³ pankreatyny; 12,5 g/dm³ soli żółciowych, 0,07 g/dm³ K₂HPO₄ oraz 0,02 mol/dm³ NaOH). W tym celu do próbek o masie 2,5 g miodów umieszczonych w polietylenowych probówkach o poj. 50 cm³ dodano 10,0 cm³ soku żołądkowego i całość inkubowano w temp. 37°C przez 120 min korzystając z wytrząsarki z łaźnią wodną typ 357 (Zakład Aparatury Elektronicznej ELPAN). Próbki zobojętniono następnie kilkoma kroplami 30,0 g/dm³ roztworu NaHCO₃, dodano do nich 10,0 cm³ soku żółciowo-jelitowego i ponownie inkubowano w temp. 37°C przez 120 min. Po zakończeniu symulacji trawienia enzymatycznego, otrzymane mieszaniny poinkubacyjne rozcieńczono wodą re-destylowaną do 100,0 cm³ i filtrowano przez moduł filtracyjny Vivaflow 200 z membraną polietersulfonową (PES) o efektywnej powierzchni filtrowania 200 cm² i przepuszczalności (MWCO) 5000 Da. Za każdym razem zbierano porcje permeatu o obj. 20 cm³, po wcześniejszym odrzuceniu jego pierwszych 50 cm³. W tak zebranych filtratach oznaczono zawartości Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn metodą FAAS stosując metodę krzywych wzorcowych z dopasowaniem matrycy, tj. zawierających odpowiednie ilości soku żołądkowego, roztworu NaHCO₃ i soku żółciowo-jelitowego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń zawartości Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn w analizowanych miodach zestawiono w tab. I. Poprawność uzyskanych wyników zweryfikowano stosując dla wybranych miodów (SI – Sądecki Bartnik, G – CD S.A. oraz A – Huzar) metodę dodatku wzorca oraz porównując uzyskane wyniki z tymi, otrzymanymi w wyniku analizy próbek roztworzonych w mieszaninie stężonego HNO₃ i 30% (m/m) H₂O₂. Odzysk Ca, Cu, Fe, Mg, Mn oraz Zn dodanych do wybranych miodów mieścił się w granicach od 90 do 100% (Ca), od 90 do 93% (Cu), 92–93% (Fe), 93–95% (Mg), 95–102% (Mn) oraz 92–99% (Zn). Stwierdzono również, że obie metody przygotowania próbek dają zbieżne wyniki w granicach uzyskanej precyzji, przy czym analiza roztworów uzyskanych przez rozpuszczenie odpowiednich odważek jest znacznie prostsza i szybsza w porównaniu do czasochłonnego rozkładu na mokro.

Na podstawie uzyskanych wyników zaobserwowano, że zawartość poszczególnych pierwiastków w analizowanych miodach odznacza się dość dużą zmiennością. W szczególności jest to widoczne w przypadku Fe, Mg, Mn oraz Zn. Współczynniki zmienności (CV) obliczonych wartości średnich tych pierwiastków we wszystkich analizowanych miodach wynosiły odpowiednio 138, 125, 118 i 117%. W przypadku

Ca i Cu zróżnicowanie zawartości w poszczególnych miodach było nieco mniejsze. Wartości CV wynosiły odpowiednio 48 i 64%. Spośród oznaczanych pierwiastków dominującymi w analizowanych miodach są Ca (ze średnią zawartością $50,9 \pm 24,3$ $\mu\text{g/g}$) oraz Mg (ze średnią zawartością $29,2 \pm 36,6$ $\mu\text{g/g}$). Średnie zawartości Fe, Mn oraz Zn w analizowanych miodach były do siebie zbliżone i wynosiły odpowiednio $3,9 \pm 5,5$; $3,1 \pm 3,7$ oraz $3,7 \pm 4,3$ $\mu\text{g/g}$. Najmniejszą średnią zawartość w analizowanych miodach odnotowano dla Cu i wynosiła ona $0,63 \pm 0,41$ $\mu\text{g/g}$. W kilku miodach (L oraz WK – Sądecki Bartnik, W – CD S.A.) pierwiastka tego nie oznaczono. Wy-

Tab e l a I. Zawartości całkowite pierwiastków w analizowanych komercyjnych miodach nektarowych i spadziowych, ($\mu\text{g/g}$)

Tab l e I. Total concentrations of elements in analysed commercial nectar and honeydew honeys, ($\mu\text{g/g}$)

Miód	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn
Sądecki Bartnik						
A	$14,7 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,26$	$0,26 \pm 0,26$	$6,17 \pm 0,34$	$0,64 \pm 0,28$	$1,24 \pm 0,47$
G	$29,2 \pm 0,5$	$0,56 \pm 0,15$	$1,77 \pm 0,19$	$13,1 \pm 0,1$	$4,68 \pm 0,12$	$17,6 \pm 0,4$
L	$57,4 \pm 1,2$	< 0,12	$2,02 \pm 0,25$	$14,3 \pm 0,1$	$1,09 \pm 0,12$	$2,00 \pm 0,17$
SI	$32,7 \pm 1,0$	$1,42 \pm 0,12$	$3,24 \pm 0,40$	$42,1 \pm 0,2$	$3,18 \pm 0,23$	$1,72 \pm 0,07$
WK	$50,4 \pm 1,1$	< 0,12	$1,92 \pm 0,21$	$17,5 \pm 0,2$	$1,10 \pm 0,13$	$9,80 \pm 0,39$
W	$46,4 \pm 2,5$	$0,34 \pm 0,22$	$1,16 \pm 0,18$	$17,5 \pm 1,5$	$5,72 \pm 0,31$	$0,66 \pm 0,04$
CD S. A.						
A	$31,3 \pm 0,6$	$0,19 \pm 0,13$	$1,48 \pm 0,77$	$9,29 \pm 0,17$	$0,41 \pm 0,24$	$7,03 \pm 0,08$
G	$27,3 \pm 0,8$	$0,54 \pm 0,07$	$24,2 \pm 1,7$	$7,44 \pm 0,20$	$2,27 \pm 0,05$	$5,53 \pm 0,20$
L	$54,9 \pm 0,8$	$0,32 \pm 0,23$	$3,40 \pm 0,51$	$14,1 \pm 0,2$	$1,31 \pm 0,19$	$2,76 \pm 0,16$
SI	$100,8 \pm 0,9$	$0,62 \pm 0,17$	$8,90 \pm 0,55$	$47,6 \pm 1,6$	$2,10 \pm 0,32$	$4,95 \pm 0,04$
WK	$57,6 \pm 0,9$	$0,44 \pm 0,13$	$2,83 \pm 0,25$	$16,1 \pm 0,1$	$0,39 \pm 0,12$	$2,40 \pm 0,35$
W	$50,8 \pm 2,8$	< 0,12	$4,46 \pm 0,32$	$18,1 \pm 0,2$	$3,91 \pm 0,58$	$4,27 \pm 0,29$
Huzar						
A	$15,8 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,10$	$0,39 \pm 0,10$	$5,75 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,16$	$0,41 \pm 0,08$
L	$68,6 \pm 0,4$	$0,47 \pm 0,13$	$1,19 \pm 0,16$	$16,7 \pm 0,2$	$1,43 \pm 0,22$	$0,70 \pm 0,11$
G	$44,8 \pm 0,7$	$0,83 \pm 0,12$	$5,71 \pm 0,99$	$13,0 \pm 0,2$	$2,67 \pm 0,59$	$0,80 \pm 0,08$
SI	$79,8 \pm 1,2$	$1,36 \pm 0,21$	$2,20 \pm 0,54$	$109,8 \pm 2,5$	$10,9 \pm 0,7$	$1,99 \pm 0,44$
SL	$94,3 \pm 0,5$	$1,30 \pm 0,24$	$2,17 \pm 0,43$	$138,5 \pm 2,2$	$13,8 \pm 0,4$	$1,30 \pm 0,11$
W	$59,2 \pm 0,8$	$0,40 \pm 0,09$	$3,63 \pm 0,47$	$17,6 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,09$	$0,99 \pm 0,11$
Max.	100,8	1,42	24,2	138,5	13,8	17,6
Min.	14,7	< 0,12	0,26	5,75	0,30	0,41
Średnia	50,9	0,55	3,94	29,2	3,14	3,68
Dane literaturowe	3,0–209 (5–7)	< $G_w^{1)}$ –1,8 (6–9)	0,1–197 (5–8,10)	1,1–94,0 (5–7)	0,1–10,7 (6–8)	< $G_w^{1)}$ –33,3 (6–9,11)

¹⁾ Poniżej granicy wykrywalności (G_w).

niki badań własnych mieściły się w granicach wyników podawanych w literaturze polskiej i zagranicznej dla miodów krajowych pochodzących z pasiek prywatnych i/lub znajdujących się w sprzedaży bezpośredniej lub detalicznej o zasięgu lokalnym (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11). Potwierdzały one znaczne różnice w składzie pierwiastkowym miodów w zależności od ich gatunku. Należy również podkreślić, że miody znajdujące się w obrocie handlowym o zasięgu krajowym były analizowane do tej pory sporadycznie i nie w tak dużym zakresie jak w niniejszej pracy (7).

Biorąc pod uwagę zróżnicowanie gatunkowe, stwierdzono, że analizowane miody akacjowe (A) wyróżniają się najmniejszą zawartością wszystkich oznaczanych pierwiastków, miody zaś spadziowe (SI, SL) – największą. Suma zawartości Ca, Cu, Fe, Mg, Mn oraz Zn w przypadku tych pierwszych miodów mieściła się w granicach od 23 do 50 $\mu\text{g/g}$, zaś w przypadku tych drugich – w zakresie od 84 do 250 $\mu\text{g/g}$, przy czym, najbogatszym pod względem składu pierwiastkowego okazał się być miód ze spadzi drzew liściastych (SL). W przypadku miodów lipowych, gryczanych, wielokwiatowych oraz wrzosowych, suma stężeń oznaczanych pierwiastków (w $\mu\text{g/g}$) w tych miodach była zbliżona i mieściła się w następujących przedziałach: 67–89 (L), 68–77 (G), 80–81 (WK) oraz 72–82 (W).

Dodatkowo, analizując korelacje liniowe na poziomie istotności $p < 0,05$ między stężeniami oznaczanych pierwiastków we wszystkich analizowanych miodach, stwierdzono silne dodatnie zależności korelacyjne między następującymi parami pierwiastków: Ca–Mg (współczynnik korelacji 0,679), Cu–Mg (0,764), Cu–Mn (0,693) oraz Mg–Mn (0,898).

Wartości biodostępności pierwiastków wyznaczonej w wybranych miodach (G, SI, SL oraz W o największych sumach stężeń pierwiastków) metodą trawienia enzymatycznego zamieszczono w tab. II. Dla poszczególnych pierwiastków wartości te były zbliżone do siebie i średnio wynosiły $92 \pm 5\%$ (Ca), $96 \pm 6\%$ (Cu), $83 \pm 8\%$ (Fe), $89 \pm 6\%$ (Mg), $92 \pm 6\%$ (Mn) oraz $90 \pm 10\%$ (Zn). Dla porównania, przeciętna biodostępność badanych pierwiastków w innych produktach spożywczych (12) jest z reguły mniejsza i waha się w przedziałach 20–45% (Ca), 25–70% (Cu), 15–35% (Fe), 10–75% (Mg), $< 5\%$ (Mn) oraz 20–40% (Zn). Przyczyną tego może być fakt, że pierwiastki występujące w miodzie nie wchodzą raczej w skład złożonych cząsteczek organicznych czy skomplikowanych struktur biologicznych. Udział związków organicznych (np. polifenoli), które mogłyby kompleksować jony tych pierwiastków jest również niewielki.

Na podstawie uzyskanych wyników zawartości całkowitych Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn, ich wyznaczonej biodostępności w miodach, a także zalecanych norm żywieniowych (13) oszacowano procentowe pokrycie zalecanych dziennych dawek (RDA) dla osób dorosłych na te pierwiastki przez 100 g miodów gryczanych, wrzosowych oraz spadziowych. Z tab. III wynika, że miody gryczane oraz spadziowe (w odniesieniu do 100 g, tj. maksymalnej ilości dopuszczalnego dziennego spożycia przez osoby dorosłe) pokrywają w niewielkim stopniu dzienne zapotrzebowanie na Ca (od 0,3–1,2% RDA) oraz Mg (od 0,1 do 4,4% RDA). W przypadku Cu, Fe oraz Zn, spożycie 100 g analizowanych miodów może pokryć odpowiednio 2,2–8,5%; 0,5–19,2% oraz 0,3–16,5% zalecanej dawki tych pierwiastków. Tylko w przypadku Mn, spożycie analizowanych miodów może pokryć od 6,7 aż do 65,5% RDA tego pierwiastka.

Tabela II. Biodostępność pierwiastków w miodach gryczanych, spadziowych i wrzosowych (%)
 Table II. Bioavailability of elements in buckwheat honeydew and heather honeys, (%)

	Sądecki Bartnik				CD S.A.				Huzar				
	G	SI	W		G	SI	W		G	SI	W		SL
Ca	92,5 ± 1,6	100,0 ± 0,1	91,1 ± 1,1		87,2 ± 7,1	92,1 ± 0,1	90,3 ± 2,5		91,0 ± 0,5	91,0 ± 1,1			92,7 ± 0,8
Cu	98,6 ± 2,1	85,4 ± 11,4	100,0 ± 0,1		96,0 ± 5,7	99,1 ± 1,3	- ¹⁾		97,6 ± 3,4	100,0 ± 0,1			100,0 ± 0,1
Fe	81,0 ± 4,8	73,0 ± 1,4	80,7 ± 27,3		89,4 ± 10,2	88,7 ± 0,2	88,0 ± 17,0		85,1 ± 5,9	85,4 ± 20,7			62,9 ± 5,4
Mg	82,0 ± 7,4	96,5 ± 1,5	86,4 ± 0,1		87,2 ± 0,1	94,7 ± 0,2	86,7 ± 1,8		88,8 ± 2,7	84,8 ± 2,5			88,3 ± 2,5
Mn	85,8 ± 5,2	93,5 ± 9,3	86,7 ± 6,2		91,8 ± 9,1	100,0 ± 0,1	93,1 ± 2,3		88,0 ± 7,2	95,6 ± 1,8			95,3 ± 0,2
Zn	93,6 ± 0,8	98,8 ± 1,7	71,9 ± 10,3		90,7 ± 2,4	93,8 ± 0,8	89,1 ± 1,5		82,2 ± 2,5	90,8 ± 5,5			93,7 ± 2,5

¹⁾ Nie oznaczano ze względu na zawartość pierwiastka poniżej G_{w_0} .

Tabela III. Stopień pokrycia zalecanych dawek (RDA) pierwiastków w przypadku osób dorosłych po spożyciu 100 g miodów gryczanych, spadziowych i wrzosowych (%)

Table III. The contribution of the intake of 100 g of buckwheat honeydew or heather honey to the recommended daily allowances (RDA) of elements for adults, (%)

	Sądecki Bartnik				CD S.A.				Huzar				
	G	SI	W		G	SI	W		G	SI	W		SL
Ca	0,3-0,4	0,3-0,4	0,4-0,5		0,2-0,3	1,0-1,2	0,5-0,6		0,4-0,5	0,8-0,9			1,0-1,1
Cu	3,7-4,7	4,8-6,1	2,2-2,8		2,4-3,0	2,8-3,5	- ¹⁾		3,6-4,5	6,8-8,5			6,0-7,5
Fe	0,6-1,1	1,2-2,1	0,5-0,9		11,1-19,2	4,2-7,2	2,1-3,6		2,6-4,4	1,0-1,8			0,7-1,2
Mg	0,3-0,4	0,4-0,6	0,4-0,5		0,1-0,2	1,2-1,6	0,4-0,6		0,3-0,4	2,5-3,3			3,3-4,4
Mn	13,4-20,1	9,9-14,9	16,2-24,3		7,2-10,8	6,7-10,0	12,1-18,2		7,8-11,8	34,6-52,0			43,6-65,4
Zn	10,3-16,5	0,8-1,3	0,3-0,5		3,2-5,2	2,9-4,6	2,4-3,8		0,4-0,7	1,1-1,8			0,8-1,2

¹⁾ Nie oznaczano ze względu na zawartość pierwiastka poniżej G_{w_0} .

RDA Zalecana dzienna dawka pierwiastka dla osoby dorosłej (w mg/dziennej): Ca 800-900; Cu 2,0-2,5; Fe 11-14; Mg 280-350; Mn 2-3; Zn 10-14 (13).

WNIOSKI

1. Bezpośrednie oznaczanie Ca, Cu, Fe, Mg, Mn i Zn w miodach poprzez analizę ich roztworów wodnych jest metodą, która zmniejsza ryzyko zanieczyszczenia próbek i skraca czas trwania analizy, a przy tym prowadzi do wyników porównywalnych z tymi, jakie otrzymuje się wykorzystując tradycyjne metody rozkładu próbek „na mokro”.

2. Ca, Cu, Fe, Mg, Mn oraz Zn wykazują bardzo dobrą (80–90%) dostępność biologiczną z miodu pszczelego.

3. Miody spadziowe mogą stanowić uzupełnienie diety codziennej ze względu na znaczną zawartość wysoce przyswajalnego Mn. Zalecane spożycie tych miodów może pokryć od 12 do ponad 65% dziennego zapotrzebowania na ten pierwiastek.

H. Stecka, K. Gręda, P. Pohl

TOTAL CONTENT AND THE BIOAVAILABLE FRACTION OF CALCIUM, COPPER, IRON,
MAGNESIUM, MANGANESE AND ZINC IN POLISH COMMERCIAL BEE HONEYS

Summary

Contents of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn were determined in bee honeys commercially available in Poland. The bioavailability of those elements in the analysed honeys was assessed by in vitro enzymatic digestion and membrane filtration followed by detection using flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

PIŚMIENNICTWO

1. *Molski M.*: Chemia piękna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009. – 2. *Kędzia B., Holderna-Kędzia E.*: Miód. Skład i właściwości biologiczne. Przedsiębiorstwo Wydawnicze Rzeczpospolita SA, Warszawa, 2008. – 3. *Kędzia B., Holderna-Kędzia E.*: Leczenie miodem. Wydawnictwo Polskiego Związku Pszczelarzy, Warszawa, 1998. – 4. *Noskowicz-Bieronow H.*: Co może miód? Wydawnictwo Książek Medycznych Emilia, Kraków, 2009. – 5. *Kanoniuk D., Podgórski G., Unkiewicz-Winiarczyk A.*: Zawartość Ca, Mg, Fe i Cd w miodach nektarowych i spadziowych z terenów niezurbanizowanych i zurbanizowanych. Rocz. PZH, 2004; 55: 77-80. – 6. *Majejczyk M., Baralkiewicz D.*: Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. Anal. Chim. Acta., 2008; 617: 11-17. – 7. *Grembecka M.*: Ocena bromatologiczna i chemometryczna żywności pochodzenia roślinnego na podstawie jej składu mineralnego, praca doktorska. Akademia Medyczna, Gdańsk, 2007. – 8. *Buliński R., Wyszogrodzka-Koma L., Marzec Z.*: Badania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. Cz. XIX. Zawartość ołowiu, kadmu, chromu, cynku, manganu, miedzi, niklu i żelaza w miodach pszczelich. Bromat. Chem. Toksykol., 1995; 27: 151-154. – 9. *Dobrzański Z., Roman A., Górecka H., Kolacz R.*: Zawartość pierwiastków szkodliwych oraz makro- i mikroelementów w miodach pszczelich z rejonów skażeń przemysłowych. Bromat. Chem. Toksykol., 1994; 27: 157-160. – 10. *Wilczyńska A., Przybyłowski P., Stasiuk E.*: Zawartość żelaza w miodach pszczelich. Rocz. PZH, 2004; 55: 81-84.

11. *Przybyłowski P., Wilczyńska A.*: Honey as an environmental marker. Food Chemistry, 2001; 74: 289-291. – 12. *Fairweather-Tait S., Hurrel R.F.*: Bioavailability of minerals and trace elements. Nutrition Research Reviews, 1996; 9: 295-324. – 13. *Ziemiański S.*: Normy żywienia człowieka. Fizjologiczne podstawy. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2001.

Adres: 50-370 Wrocław, ul. Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27.