

*Maria H. Borawska, Katarzyna Socha, Jolanta Soroczyńska,
Iwona M. Winiarska, Alicja Pelszyńska*

OCENA ZAWARTOŚCI KADMU I OŁOWIU W NATURALNYCH MIODACH PSZCZELICH Z REGIONU PODLASIA

Zakład Bromatologii, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku,
Kierownik: prof. zw. dr hab. n. farm. *M. H. Borawska*

Celem badań była ocena zawartości Cd i Pb w 28 próbach naturalnych miodów pszczelich z regionu Podlasia. Zawartość Cd i Pb, po uprzedniej mineralizacji w stężonym kwasie azotowym (V) techniką mikrofalową w systemie zamkniętym, oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w kuwecie grafitowej z korekcją tła Zeemana. Spośród przebadanych prób miodów ponadnormatywną zawartość Cd stwierdzono w 1 próbie miodu wielokwiatowego, zaś podwyższoną zawartość Pb wykazano w 1 próbie miodu gryczanego i 1- wielokwiatowego. Średnia zawartość badanych pierwiastków w naturalnych miodach pszczelich nie przekraczały dopuszczalnych zawartości.

Hasła kluczowe: kadm, ołów, naturalne miody pszczele, atomowa spektrometria absorpcyjna

Key words: cadmium, lead, natural honey bee, atomic absorption spectrometry

Naturalny miód jest popularnym, naturalnym produktem spożywczym nie tylko ze względu na wartości odżywcze, ale także właściwości lecznicze, do których można zaliczyć działanie bakteriostatyczne i bakteriobójcze, stymulujące układ immunologiczny, pobudzające metabolizm, odtruwające i regenerujące (1). Naturalny miód pszczeli powinien spełniać odpowiednie wymagania odnośnie możliwych zanieczyszczeń, w tym kadmem (Cd) i ołowiem (Pb). Ze względu na ewentualne zagrożenie zdrowia człowieka, a szczególnie małych dzieci celowe jest monitorowanie stężenia tych pierwiastków w miodach pszczelich. Cd i Pb to pierwiastki, które pobierane z pożywieniem i wodą pitną w nadmiernych dawkach podlegają kumulacji w wybranych narządach (2). Narażenie na związki Cd prowadzi m. in. do uszkodzenia nerek, demineralizacji kości, chorób układu krążenia, nowotworów, zaburzeń funkcji układu nerwowego, immunologicznego oraz hiperglikemii (3,4). Nadmierna kumulacja związków Pb powoduje przede wszystkim zaburzenia układu krwiotwórczego, nerwowego, immunologicznego, prowadzi do uszkodzenia nerek i wątroby (4,5,6).

Celem badań było oznaczenie zawartości Cd i Pb w naturalnych miodach pszczelich z regionu Podlasia.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 28 prób naturalnych miodów pszczelich dostępnych w handlu podczas regionalnych targów promujących produkty z Podlasia w latach 2009 i 2010. Miody pochodziły z prywatnych gospodarstw pszczelarskich i pasiek województwa podlaskiego. Badaniami objęto 6 miodów lipowych, 10 miodów gryczanych i 12 miodów wielokwiatowych. Stężenie Cd i Pb, po uprzedniej mineralizacji w stężonym kwasie azotowym (V) techniką mikrofalową w systemie zamkniętym, oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w kuwecie grafitowej z korekcją tła *Zeemana*, przy długości fali 228,8 nm dla Cd i 283,3 nm dla Pb, na aparacie Z-5000 firmy Hitachi. Dokładność użytych metod oznaczania pierwiastków weryfikowano na certyfikowanym materiale odniesienia – Simulated Diet A.

Zakład Bromatologii UMB od 1999 roku uczestniczy w międzylaboratoryjnych badaniach w zakresie oznaczania pierwiastków organizowanych przez Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Instytut Higieny oraz Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica v. 9.1. Za poziom istotności przyjęto $p < 0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnia zawartość Cd w miodach gryczanych, lipowych i wielokwiatowych wynosiła odpowiednio: $3,253 \pm 2,77$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; $0,723 \pm 0,41$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; $3,870 \pm 3,75$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, natomiast zawartość Pb odpowiednio: $37,633 \pm 44,76$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; $12,317 \pm 8,59$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; $19,129 \pm 21,16$ $\mu\text{g}/\text{kg}$. Wyniki przedstawiono w tabeli I. Nie stwierdzono istotnej korelacji pomiędzy zawartością Cd a Pb w badanych próbach miodów.

Miód pszczeli jest cennym produktem zarówno spożywczym jak i leczniczym. Jednak coraz częściej dochodzi do jego zanieczyszczenia. Wykrywane są pozostałości leków weterynaryjnych, w tym sulfonamidów, które są używane do zwalczania chorób pszczoł. Obecność pierwiastków toksycznych kumulujących się w organizmie jak Pb i Cd - jest szczególnie niebezpieczne (7). W celu ochrony zdrowia konsumentów w wielu krajach wprowadzono monitoring zanieczyszczeń chemicznych żywności, a także w naturalnym miodzie pszczelim (8,9,10). Najwyższą zawartość tych pierwiastków stwierdzono w produktach pszczelich pochodzących z terenów uprzemysłowionych (11,12). Podlasie należy do regionów czystych ekologicznie. Średnie stężenia badanych pierwiastków w naturalnych miodach pszczelich z regionu Podlasia nie przekraczały dopuszczalnych zawartości. W obecnym ustawodawstwie stężenie Cd w miodach nie jest limitowane. Porównując do poprzedniego rozporządzenia z 2003 roku (13) ponadnormatywną zawartość Cd ($>10 \mu\text{g}/\text{kg}$) stwierdzono jedynie w 1 próbie miodu wielokwiatowego. Stężenia Cd w naturalnych miodach pszczelich z Podlasia są niższe do uzyskanych przez innych autorów (9,10,14).

Spośród przebadanych prób miodów prawie wszystkie (88%) spełniały wymagania dotyczące zawartości Pb określone w Rozporządzeniu Komisji (WE)

Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (15). Podwyższoną zawartość Pb wykazano tylko w 1 próbie miodu gryczanego i 1 wielokwiatowego ($>50\mu\text{g}/\text{kg}$). W zależności od odmiany miodu, wykazano, że najwyższe średnie stężenie Cd ($3,870 \pm 3,75\mu\text{g}/\text{kg}$) było w miodach wielokwiatowych, a Pb ($37,633 \pm 44,76 \mu\text{g}/\text{kg}$) – w miodach gryczanych. Natomiast najniższe zawartości obu badanych pierwiastków toksycznych wykazano we wczesnych miodach lipowych. Wcześniejsze (z 2004 roku) badania stężenia Pb w naturalnych miodach pszczelich z rejonu Podlasia wykazały podobne wartości (16).

Table 1. Zawartość kadmu i ołowiu w naturalnych miodach pszczelich
Table 1. The content of cadmium and lead in bee honey

L.p.	Odmiana miodu	n	Kadm ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Średnia \pm SD (min.- max.)	Ołów ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Średnia \pm SD (min.- max.)
1	gryczany	10	$3,253 \pm 2,77$ (0,275 – 9,088)	$37,633 \pm 44,76$ (12,120 – 116,982)
2	lipowy	6	$0,723 \pm 0,414$ (0,03-1,138) $P_{1/2}=0,046$	$12,317 \pm 8,59$ (6,094-27,474) $P_{1/2}=0,249$
3	wielokwiatowy	12	$3,870 \pm 3,75$ (0,03-11,450)	$19,120 \pm 21,16$ (4,063-68,020)
			$P_{2/3}=0,060$	$P_{2/3}=0,513$
			$P_{1/3}=0,670$	$P_{1/3}=0,330$
4	razem	28	$2,975 \pm 3,13$ (0,03-11,45)	$22,373 \pm 27,86$ (4,063 – 116,982)

n – liczba prób

p - poziom istotności

SD – odchylenie standardowe

Obecnie uzyskane wyniki zawartości Pb w naturalnych miodach pszczelich z regionu Podlasia są nadal niższe w porównaniu do wyników oznaczeń innych autorów z różnych rejonów Polski (9,17,18). Badane miody o najwyższej zawartości Cd i Pb przeliczono na tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie – PTWI ($7\mu\text{g}/\text{kg}$ m.c. dla Cd i $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ m.c. dla Pb). Stwierdzono, że aby przekroczyć PTWI dla Cd osoba dorosła o masie ciała 60kg musiałaby spożyć 37kg miodu tygodniowo, zaś małe dziecko o masie 15kg – ok. 9kg . W przypadku Pb przekroczenie PTWI nastąpiłoby po tygodniowych spożyciu ok. 13kg przez osobę dorosłą i ok. 3kg miodu przez dziecko.

Z przedstawionych danych wynika, że naturalne miody pszczele z terenu Podlasia nie stwarzają zagrożenia zdrowotnego pod względem zawartości Cd i Pb, jednak istnieje konieczność systematycznej kontroli ich jakości zdrowotnej.

WNIOSKI

1. Naturalne miody pszczele z regionu Podlasia są bezpieczne pod względem zawartości Cd i Pb.
2. Najniższą kumulację Cd i Pb stwierdzono w miodach lipowych.

M. H. Borawska, K. Socha, J. Soroczyńska,
I. M. Winiarska, A. Pełszyńska

ESTIMATION OF CADMIUM AND LEAD CONTENT IN NATURAL BEE HONEY FROM
PODLASIE REGION

Summary

The objective of this study was to estimate the content of cadmium (Cd) and lead (Pb) in 28 samples of bee honey from Podlasie region. The concentration of Cd and Pb was determined by electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction (Hitachi, Japan). The average content of Cd in buckwheat, linden and multi-floral honey was 3.253 ± 2.77 ; 0.723 ± 0.414 ; 3.870 ± 3.75 ; respectively. The average concentration of Pb in buckwheat, linden and multi-flower honey was 37.633 ± 44.76 ; 12.317 ± 8.59 ; 19.120 ± 21.16 ; respectively. Natural bee honey from Podlasie region is safe taking into account Cd and Pb.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ellnain-Wojtaszek M.*: Produkty pszczele - cenne leki medycyny naturalnej. Gospodarstwo pasieczne „Sądecki Bartnik”, Nowy Sącz, 1998. – 2. *Nabrzyński M.*: Toksykologiczna ocena wybranych metali śladowych w żywności; w: Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1998. – 3. *Benton D.*: Selenium intake, mood and other aspects of psychological functioning. *Nutr. Neurosci.*, 2002; 5 (6): 363-374. – 4. *Zelikoff J.T., Smialowicz R., Bigazzi P.E., Goyer R.A., Lawrence D.A., Maibach H.I., Gardner D.*: Immunomodulation by metals. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 1994; 22: 1-7. – 5. *Rogival D., Scheirs J., De Coen W., Verhagen R., Blust R.*: Metal blood levels and hematological characteristics in wood mice (*Apodemus sylvaticus* L.) along a metal pollution gradient. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006; 25: 149-157. – 6. *Seńczuk W.*: Toksykologia Współczesna, PZWL, Warszawa, 2006. – 7. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. Ustawa o bezpieczeństwie żywności i żywienia. Dziennik Ustaw 2006 r. nr 171 poz. 1225. – 8. *Bogdanov S., Imhof A., Charrere J.D., Fluri P., Kilchenmann V.*: Zanieczyszczenie produktów pszczelich. *Pszczelarstwo*, 2004; 4: 7. – 9. *Długaszek M., Szopa M.*: Analiza zawartości biopierwiastków i metali toksycznych oznaczonych metodą AAS w próbkach miodu. *Żyw. Człow.*, 2007; 3-4: 1316-1321. – 10. *Szkoda J., Żmudzki J., Grzebalska A.*: Zawartość wybranych pierwiastków w miodzie pszczelim. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2007; 1: 31-35.
11. *Spodniewska A., Romaniuk K.*: Zawartość ołowiu i kadmu w miodzie w wybranych pasiekach województwa warmińsko-mazurskiego. *Medycyna Wet.*, 2007; 5: 602-603. – 12. *Topolska G., Hartwig A.*: Pszczoły jako wskaźniki skażenia środowiska. *Pszczelarstwo*, 2004; 5: 2-4. – 13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą się znajdować w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancji dodatkowych, substancji pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. *Dziennik Ustaw* 2003 nr 37 poz. 326. – 14. *Kanoniuk D., Podgórski W., Unkiewicz-Winiarczyk A.*: Zawartość Ca, Mg, Fe i Cd w miodach nektarowych i spadziowych terenów niezurbanizowanych i zurbanizowanych. *Rocz. PZH*, 2004; 55 supl.: 77-80. – 15. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych,

Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej. – 16. *Piekut J., Hukałowicz K., Borawska M.*: Zawartość ołowiu w naturalnych miodach pszczelich z regionu Podlasia. XIX Naukowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego, Wrocław 2004; 127-128. - 17. *Dobrzyński Z., Roman A., Górecka H., Kołacz R.*: Zawartość pierwiastków szkodliwych oraz makro- i mikroelementów w miodach pszczelich z rejonów skażeń przemysłowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1994; 2: 157-160. – 18. *Buliński R., Wyszogrodzka-Koma L., Marzec Z.*: Badania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1995; 28: 151-154.

Adres: 15-089 Białystok, Mickiewicza 2D