



Makro- un mikroelementu saturs medū Macro- and Trace Elements in Honey

Zane Vincēviča-Gaile

Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultāte
Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia
e-mail: Zane.Vincevica@gmail.com

Abstract. Bee honey is a well-known natural food commodity with very complex composition especially due to the great amount of such organic compounds as carbohydrates. Composition of honey is tightly dependent on the origin, both the botanical and geographical, and is influenced by natural factors as well as by anthropogenic factors. Therefore data derived by quantitative analysis of honey can be used for assessment of environmental impact. Analytical methods for macro- and trace element determination in honey are variable, mostly based on spectroscopy or mass spectrometry techniques (e.g. inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, atomic absorption spectrometry). This article embraces the available scientific information on honey macro- and trace element composition in several European countries. Thirty two chemical elements identified in honey samples are split into two groups: macroelements (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Zn), and trace elements (Al, As, B, Ba, Br, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Hg, La, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Th, Ti, Tl, U). Analytical data show that the ranges of amounts of individual chemical elements are variable and may depend on many factors including possible pollution sources. For monitoring reasons the greatest attention should be paid to the amounts of essential elements which are important for human health, and to the presence of possibly toxic elements in honey.

Key words: honey, trace elements, macroelements, quantitative analysis methods.

Ievads

Medus jau no seniem laikiem ir labi zināma vērtīga uztura sastāvdaļa, galvenokārt izmantojama kā salda piedeva vai cukura aizstājējs cilvēka ikdienas uzturā. Medu – dabisku produktu ar šķidru vai daļēji šķidru, viskozu konsistenci – ražo medus bites (*Apis mellifera*) gan no ziedu nektāra, iegūstot tā saukto nektāra medu, gan no sekrēta uz augu lapu virsmas, kas rodas augiem fizioloģisku procesu rezultātā vai ko rada augu sūcējkuķaiņi, piemēram, *Metcalfa pruinosa*, iegūstot tā saukto medusrasas medu (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008; Pisani, Protano et al., 2008; Golob, Dobersek et al., 2005). Pārtikā medus tiek lietots tiešā veidā bez pārstrādes, kā arī tiek izmantots par sastāvdaļu pārtikas rūpniecībā, lielākoties miltu izstrādājumu ražošanā cukura aizstāšanai, krāsas un garšas uzlabošanai, karamelizācijai un viskozitātes veicināšanai (Rashed, Soltan, 2004).

Medus ķīmiskais sastāvs ir sarežģīts un lielā mērā atkarīgs no bišu barības. Visbiežāk bišu barība ir dabisks ziedu nektārs, bet bites var tikt barotas arī ar mākslīgām piedevām, piemēram, ar

cukura sīrupu, kas būtiski ietekmē medus kvalitāti (Rashed, Soltan, 2004). Kopumā medus var saturēt līdz pat 200 sastāvdaļām (Silva, Videira et al., 2009), no kurām galvenās ir monosaharīdi – glikoze un fruktoze – attiecīgi 25–45% un 25–37%, vai abas kopā – 65–75% no kopējā šķīstošo cieta vielu apjoma medū (Enrich, Boeykens et al., 2007). Tālāk seko maltoze (2–12%), saharoze (0.5–3%) un citi ogļhidrāti atkarībā no ziedu botāniskās izcelsmes, kā arī ūdens (15–20%) (Enrich, Boeykens et al., 2007; Ioannidou, Zachariadis et al., 2005). Turklāt medus satur olbaltumvielas, aminoskābes, fermentus, hormonus, organiskās skābes, vitamīnus, flavonoīdus, pigmentus, makroelementus, mikroelementus, kā arī ziedputekšņus un vaska daļiņas (Ajtony, Bencs et al., 2007; Golob, Dobersek et al., 2005).

Medus veidošanās procesu, ko veic bites, viennozīmīgi novērtēt ir ļoti sarežģīti. Zinot to, ka bites meklē barību, aplidojot aptuveni 7 km² lielu platību (Enrich, Boeykens et al., 2007; Ioannidou, Zachariadis et al., 2005; Buldini, Cavalli et al., 2001), nav iespējams ņemt vērā visus faktorus, kas varētu ietekmēt medus un arī citu bišu produktu ķīmisko

sastāvu. Tomēr ģeogrāfisko īpatnību un vides faktoru ietekme ir pašsaprotama un tiek vērtēta kā būtiska daudzos pētījumos. Tādējādi medus analīžu datus var izmantot kā indikatīvus rādītājus vides apstākļu raksturošanai noteiktā teritorijā, kā arī, zinot konkrēta medus parauga sastāva īpatnības, var noteikt tā izcelsmi, īstumu un autentiskumu.

Medus sarežģītā ķīmiskā sastāva dēļ zinātniskajā literatūrā atrodami dati par dažādu analīzes metožu pielietošanu un pielāgošanu medus pētījumiem. Vispārārstā un plaši pielietotas ir fizikāli ķīmiskās metodes, kas ietver pH un elektrovadītspējas noteikšanu, aminoskābju testus, ogļhidrātu profila noteikšanu un putekšņu olbaltumvielu atpazīšanu (Pisani, Protano, Riccobono, 2008; Downey, Hussey et al., 2005). Putekšņu analīze (melisopalinoloģija) ir vēsturiska un tradicionāla, gan kvalitatīva, gan kvantitatīva analīzes metode medus botāniskās izcelsmes noteikšanai, tomēr šis medus analīzes veids ir ļoti komplikēts un darbietilpīgs. Melisopalinoloģija ietver ziedputekšņu skaitīšanas procedūru, identificēšanu un interpretāciju, kas ir sarežģīts process un nav paveicams bez specifiskām zināšanām un pieredzes (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Fernández-Torres, Pérez-Bernal et al., 2005). Papildus iepriekš uzskaitītajām metodēm kā medus botāniskās un ģeogrāfiskās izcelsmes indikators var tikt pielietota medus sastāvā esošo ķīmisko elementu izpēte ar instrumentālām kvantitatīvām metodēm. Galvenās instrumentālo metožu grupas, kas piemērotas medus analīzei, ir masspektrometrija (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Bogdanov, Haldimann et al., 2007; Ioannidou, Zachariadis et al., 2005; Rashed, Soltan, 2004) un spektroskopija (Enrich, Boeykens et al., 2007; Fernández-Torres, Pérez-Bernal et al., 2005; Golob, Dobersek et al., 2005), kā arī abu metožu apvienojums (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008; Pisani, Protano, Riccobono, 2008). Aprakstītas arī citas metodes, piemēram, jonu hromatogrāfija un voltamperometrija, kas tiek izmantotas medus analīzei ne tik plašā mērogā, kaut arī sniedz augstas kvalitātes analītiskos rezultātus (Buldini, Cavalli et al., 2001).

Ar analītisko metožu palīdzību var ne tikai pētīt medus ķīmisko sastāvu, bet arī noteikt medus tīrības pakāpi un īstumu, kas var mainīties, atšķaidot medu ar ūdeni vai sīrupu vai arī sajaucot kopā dažāda veida un izcelsmes medu. Tāpat iespējams noteikt piesārņojošās vielas, kuras var ietekmēt medus sastāvu ievākšanas vai uzglabāšanas laikā. Šī raksta mērķis ir apkopot un novērtēt pieejamo zinātnisko informāciju par mikro- un makroelementu saturu Eiropas valstu medus paraugos.

Ķīmisko elementu iedalījums mikro- un makroelementos ir nosacīts un atkarīgs no pētniecības nozares, piemēram, ņemot vērā elementu nozīmi cilvēka fizioloģijā, tos var iedalīt atkarībā no kvantitatīvās nepieciešamības fizioloģisko procesu nodrošināšanai: mikroelementu dienas devas nepārsniedz 100 mg, bet makroelementi ir cilvēkam nepieciešami vairāk nekā 100 mg dienā (Fraga, 2005). Fizioloģijā un bioloģijā elementus var iedalīt arī pēc to koncentrācijas apjoma organismā. Ģeokīmijā un citās ar vides izpēti saistītās zinātnēs ķīmiskos elementus nosacīti var klasificēt atkarībā no to koncentrācijas pētāmajā objektā: vairāk par 1 mg kg⁻¹ – makroelementi; mazāk par 1 mg kg⁻¹ – mikroelementi (Pisani, Protano, Riccobono, 2008).

Veidojot šo apskata rakstu par mikro- un makroelementu saturu medū, elementu klasifikācijas definēšanai ņemta vērā gan to nozīmība cilvēka fizioloģijā, gan sastopamība medū, tādējādi makroelementu grupā iekļauti Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S un Zn, bet visi pārējie elementi pieskaitīti mikroelementu grupai.

Analītiskās metodes mikro- un makroelementu noteikšanai medū

Medus kvantitatīvā analīze lielā mērā ir izaicinājums analītiskās ķīmijas lietpratējiem medus komplikētā sastāva dēļ, jo īpaši attiecībā uz ogļhidrātu augsto saturu. Tādēļ pirms analītisko mērījumu izpildes parasti nepieciešams veikt medus paraugu pirmapstrādi, lai tiktu noārdīta organiskā matrica un metālu joni tiktu izdalīti no bioloģiskajiem kompleksiem (Ioannidou, Zachariadis et al., 2005). Tomēr jebkura paraugu pirmapstrāde prasa šķīdinātāju izmantošanu, tāpēc jāapsver iespējamība, ka atšķaidīšanas rezultātā niecīgās mikroelementu koncentrācijas var samazināties līdz koncentrācijai, kura zemāka par analītiskās noteikšanas robežu, kura savukārt atkarīga no izvēlētās analītiskās metodes. Galvenās prasības, kuras tiek izvirzītas analīzes tehnikām mikro- un makroelementu noteikšanai medus paraugos, ir precizitāte, jutīgums, selektivitāte un augsta ticamības pakāpe (Ajtony, Bencs et al., 2007).

Visbiežāk lietotās analītiskās metodes medus analīzei ir balstītas uz spektroskopijas metodēm vai masas spektrometrijas metodēm, tādām kā induktīvi saistītas plazmas atomu emisijas spektrometrija (ICP-AES), induktīvi saistītas plazmas masspektrometrija (ICP-MS), atomabsorbcijas spektrometrija (AAS), pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija (TX-RF). Metodes, kas balstās uz

atomu absorbciju, piemēram, atomabsorbcijas spektrometrija (AAS), liesmas atomabsorbcijas spektrometrija (F-AAS) un liesmas atomabsorbcijas spektrometrija uz grafīta virsmas (GF-AAS), tiek plaši lietotas medus analīzē (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008; Lachman, Kolihoval et al., 2007; Bratu, Georgescu, 2005). GF-AAS tiek raksturota kā viena no visselektīvākajām un precīzākajām metodēm ar lielisku jutību un plaša elementu spektra analīzes iespējām (Ajtony, Bencs et al., 2007). F-AAS ir viena no visbiežāk izmantotajām metodēm metālu noteikšanai medū un citās organiskās matricās. Metodes priekšrocības ir tās salīdzinoši zemās izmaksas un pietiekami augstais analītiskais sniegums. Svarīgākais ierobežojošais faktors dažādu metožu lietošanā (piemēram, pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija), ir tas, ka nav iespējams panākt ķīmisko elementu analītisko noteikšanu *ppb* līmenī (Buldini, Cavalli et al., 2001).

Problēma, kas apgrūrina medus kvantitatīvo analīzi, ir cieši saistīta ar medu kā komplicētu matricu attiecībā uz jutīgām analīzes metožu tehniskajām īpatnībām, jo īpaši dēļ augstā ogļhidrātu satura paraugos. Medus paraugu sagatavošanai instrumentālajai analīzei ir piemērotas vairākas metodes. Organiskās matricas mineralizācija pasargā gan no spektrālas interferences, gan arī no atlieku uzkrāšanās mēraparatūras kamerās. Tomēr, kā liecina eksperimenti, atomabsorbcijas lineārais diapazons nav pietiekami plašs. Viens no veidiem, kā pārvarēt grūtības, ko rada organiskās vielas augstā koncentrācija, ir medus paraugu šķīdināšana paskābinātā vidē (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Stankovska, Stafilov, Šajns, 2008). Tomēr ir arī pētījumi, kuros medus analīzes ar ICP-AES veiktas bez paraugu šķīdināšanas (Ioannidou, Zachariadis et al., 2005). Aprakstīta arī tāda metode, kas ļauj noteikt galvenos metālus (Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Co) matricās ar augstu ogļhidrātu saturu un ar nelielām metālu koncentrācijām, kam jāpiemēro vismazākā paraugu pirmsapstrāde. To var īstenot, ja medus paraugus oksidē ar UV fotolīzes palīdzību un veic analīzes ar diferenciāla pulsa katoda voltmetru (DPCSV) (Buldini, Cavalli et al., 2001). Visvairāk lietotās metodes smago metālu noteikšanai medū, tādas kā elektrotermālā atomabsorbcijas spektrometrija (ET-AAS) un induktīvi saistītas plazmas atomu emisijas spektrometrija (ICP-AES), parasti ietver līdzīgu pieeju paraugu sagatavošanas procesam, kā, piemēram, šķīdināšana skābē, dietilditiokarbamāta kompleksu ekstrakcija metilzobutiltketona vidē vai

šķīdumu fermentācija. Līdz šim vispieņemamākā pieeja paraugu mineralizācijai ietver matricas sašķelšanu mikroviļņu iedarbībā. Tomēr problēmas var radīt negaistošu vielu atlikumi, kas pēc paraugu apstrādes var uzkrāties iekārtās un ietekmēt analītiskos rezultātus (Buldini, Cavalli et al., 2001).

Medus analītiskās izpētes ierobežojums ir arī sertificētu standartu neesamība, kuri nepieciešami analītisko mērījumu precizitātes un ticamības pārbaudei. Tāpēc medus ķīmiskā analīze ir laikietilpīgs process, jo jāizveido kalibrācijas līknes ar dažādām analizējamās vielas koncentrācijām (Ioannidou, Zachariadis et al., 2005). Tomēr literatūrā atrodams, ka analītisko kvalitāti var pārbaudīt, lietojot tādu sertificētu references materiālu kā kukurūzas (*Zea mays*) graudus (Pisani, Protano, Riccobono, 2008).

Piemērotāko analītisko metodi medus mikro- un makroelementu identificēšanai un kvantitatīvai analīzei izvēlas atkarībā no analīzes mērķa un elementiem, kurus iecerēts raksturot, turklāt jāņem vērā arī elementu noteikšanas robežas attiecīgās analītiskās metodes ietvaros. Tā, piemēram, itāļu zinātnieki, kombinējot induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometriju (ICP-OES) un induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS), medus paraugos noteikuši līdz pat divdesmit trīs elementiem (Pisani, Protano, Riccobono, 2008), kas ir visplašākais viena pētījuma ietvaros aprakstītais ķīmisko elementu skaits pēc pieejamo medus pētījumu datiem Eiropā. Parasti medus pētījumi neaptver tik plašu analizējamo elementu spektru. Maķedonijā medus paraugos analizēti makroelementi Ca, K, Mg, Na un Zn, izmantojot F-AAS, bet Cd, Cu, Fe un Mn identificēti ar ET-AAS (Stankovska, Stafilov, Šajns, 2008). Pētnieki no Slovēnijas secinājuši, ka TX-RF ir piemērota metode, lai medū noteiktu vismaz 16 elementus (As, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Pb, Rb, S, Sr, Ti) (Golob, Dobersek et al., 2005). Savukārt Lietuvā veiktie pētījumi liecina, ka retus mikroelementus (Ce, La, Rb, U) var noteikt, izmantojot ICP-MS (Staniškienē, Matusevičius et al., 2005, 2007). Jāpiebilst, ka nozīmīga loma ir analītisko datu apstrādes metodēm, kurās parasti tiek pielietotas dažāda veida datorizētās statistikas programmas.

Šajā rakstā apkopota informācija par trīsdesmit diviem ķīmiskiem elementiem, kas identificēti vairāku Eiropas valstu dažādos medus paraugos (1. un 2. tabula).

1. tabula / Table 1

Makroelementu saturs medū (zemākā-augstākā noteiktā koncentrācija), mg kg⁻¹
Range of macroelement content in honey (min-max concentration), mg kg⁻¹

Valsts / Country	Paraugu skaits / No. of samples	Makroelementi / Macroelement										Literatūra / Reference
		Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn			
Čehija / the Czech Republic	n=24	11.20–142.00	0.11–1.10	1.50–7.90	–	18.40–89.00	0.50–8.99	–	0.40–3.42			[20, 31]
Griekija / Greece	n=5	–	n.a.–0.48	–	–	–	0.11–7.22	–	–	–	–	[16]
Īrija / Ireland	n=50	74.90–175.00	1.00–2.30	1.70–36.30	410.00–714.00	18.90–53.30	0.90–10.20	41.30–196.00	1.60–22.50			[9]
Itālija / Italy	n=51–69	9.10–409.00	<0.05–5.90	0.65–35.10	147.00–4136.00	3.90–159.00	0.08–16.90	6.10–232.00	0.72–3.66			[5, 7, 22]
Latvija / Latvia	n.d.	–	1.00–2.40	–	–	–	1.40–11.90	–	0.70–1.57			[8]
Lietuva / Lithuania	n=7–12	–	0.12–0.79	–	–	–	–	–	0.35–41.25			[17, 26, 27]
Makēdonija / Macedonia	n=123	4.10–170.00	0.02–5.90	0.03–7.00	169.00–3323.00	4.40–182.00	0.16–82.00	5.90–150.00	0.31–15.00			[28]
Polija / Poland	n=30–55	<LOD*–159.20	n.a.–2.63	n.a.–16.10	7.77–4221.60	0.07–64.80	0.13–13.20	0.38–89.60	n.a.–39.70			[6, 21]
Portugāle / Portugal	n=38	6.24–134.35	–	–	117.55–2590.60	10.62–70.41	–	90.22–727.79	–			[25]
Slovēnija / Slovenia	n=79	0.03–274.00	0.37–15.50	0.30–70.40	183.00–5810.00	–	0.12–66.40	–	0.55–11.20			[15]
Spānija / Spain	n=40–140	42.59–341.00	<0.53–2.12	2.26–4.70	483.10–1935.00	13.26–73.22	0.13–9.47	11.69–218.50	1.33–5.33			[11, 13]
Šveice / Switzerland	n=95	–	0.05–3.32	0.14–9.85	–	–	0.13–12.35	–	0.02–4.13			[2]
Ungārija / Hungary	n.d.	–	0.04–0.45	–	–	–	–	–	–			[1]

LOD – analītiskās noteikšanas robeža / limit of detection; n.a. – nav atrasts / not detected; n.d. – nav datu / not stated; * – LOD (Ca/ICP-MS) = 0.01 mg kg⁻¹

2. tabula / Table 2

Mikroelementu saturs medū (zemākā-augstākā noteiktā koncentrācija), µg kg⁻¹
 Range of trace element content in honey (min-max concentration), µg kg⁻¹

Valsts / Country	Mikroelementi / Trace element											Literatūra / Reference
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sr	Al*	B*		
Čehija / the Czech Republic	-	-	1.6-19.3	-	-	60.0-1530.0	42.0-96.0	-	0.61-20.20	9.40-54.90	[20, 31]	
Grieķija / Greece	-	-	78.0-222.0	10.0-87.0	-	n.a.	-	-	-	-	[16]	
Itālija / Italy	2.8- 20.2	218.0- 2634.0	1.0-305.0	1.6-56.6	<2.0-54.0	<50.0- 2760.0	28.2-620.0	850.0- 2010.0	<2.50-7.40	-	[5, 22]	
Latvija / Latvia	-	-	3.0-23.0	-	100.0- 280.0	90.0-1160.0	142.0-310.0	-	-	-	[8]	
Lietuva / Lithuania	-	5.8-71.3	1.0-14.6	-	200.0- 344.0	206.0-350.0	2.9-189.0	19.5- 240.9	-	-	[17, 26, 27]	
Maķedonija / Macedonia	-	-	1.0-270.0	-	-	-	-	-	-	-	[28]	
Polija / Poland	-	<LOD** - 906.0	<LOD** - 103.0	-	5.1-93.0	10.0-1870.0	<LOD** -9200.0	-	n.a.-46.70	n.a.-15.90	[6, 21]	
Slovēnija / Slovenia	1240.0- 1490.0	-	-	-	110.0- 33800.0	n.a.-12700.0	210.0-79100.0	730.0- 1760.0	-	-	[15]	
Spānija / Spain	-	44.0- 1264.0	4.2-4.6	-	-	-	31.5-46.3	257.0- 1462.0	-	2.31-8.46	[11, 13]	
Šveice / Switzerland	-	-	<1.0-26.0	-	<1.0-37.0	<1.0-1966.0	3.0-329.0	-	-	-	[2]	
Ungārija / Hungary	n.a.- 13.0	-	0.8-3.3	-	1.8-109.0	-	12.0-163.0	-	-	-	[1]	

LOD – analītiskās noteikšanas robeža / limit of detection; n.a. – nav atrasts / not detected; * – Al un B dati mg kg⁻¹ / data for Al and B in mg kg⁻¹;

** – LOD (Ba, Cd, Pb/ICP-MS)=1 µg kg⁻¹

Makroelementu saturs medū

Medus var saturēt līdz 0.17% makroelementu no tā masas, tomēr šis rādītājs ir mainīgs un lielā mērā atkarīgs no medus veida un izcelsmes (Ajtony, Bencs et al., 2007; Ioannidou, Zachariadis et al., 2005; Buldini, Cavalli et al., 2001). Eiropas medus paraugos identificēti un kvantitatīvi noteikti desmit makroelementi: Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn, par kuriem dati apkopoti 1. tabulā, kā arī P un S.

Galvenie medū sastopamie makroelementi ir kālijs, nātrijs un kalcijs (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008; Bogdanov, Haldimann et al., 2007). Kālija apjoms svārstās no 7.70 mg kg⁻¹ Polijas medus paraugos līdz 5810 mg kg⁻¹ Slovēnijas medū. Savukārt nātrijs konstatēts no 0.38 mg kg⁻¹ Polijas medū līdz pat 727.79 mg kg⁻¹ medus paraugos no Portugāles. Kalcijs variē, sākot no daudzuma, kas mazāks par analītiskās noteikšanas robežu (LOD kalcijam šeit – 0.01 mg kg⁻¹) Polijas medū, līdz 409 mg kg⁻¹ Itālijas medus paraugos. Nātrija koncentrācija ir līdzīga visiem medus paraugiem neatkarīgi no to botāniskās izcelsmes, bet Mg, Ca, Mn un Zn koncentrācijas dažādu veidu medus paraugos ir atšķirīgas (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Silva, Videira et al., 2009; Fernández-Torres, Pérez-Bernal et al., 2005).

Dzelzs koncentrācija medū variē no niecīgiem daudzumiem Maķedonijas un Šveices medū (0.03–0.14 mg kg⁻¹) līdz 70.40 mg kg⁻¹ Slovēnijas medū. Mangāna koncentrācijas skaitliskās vērtības ir līdzīgas dzelzs apjomiem medū: no 0.08–0.13 mg kg⁻¹ Itālijas, Grieķijas, Slovēnijas, Polijas, Spānijas un Šveices medū līdz pat 82 mg kg⁻¹ Maķedonijas medū.

No makroelementiem skaitliski mazākos daudzumos medū atrodams varš: no <0.05mgkg⁻¹ Itālijas medū līdz 15.5mgkg⁻¹ Slovēnijas medus paraugos. Varš konstatēts arī medū no Latvijas – 1.0–2.4mgkg⁻¹.

Pēc pieejamās zinātniskās literatūras datiem fosfors medus paraugos kvantitatīvi noteikts tikai divās valstīs – Slovēnijā (70.30–398.00 mg kg⁻¹) un Spānijā (51.17–154.30 mg kg⁻¹), bet sērs – tikai Slovēnijā (37.40–445.00 mg kg⁻¹). Līdz ar to šie dati ir informatīvi, jo nav iespējams objektīvi salīdzināt dažādas izcelsmes jeb dažādu valstu medus paraugus.

Acīm redzams, ka kopumā makroelementu kvantitātes diapazons medū ir ļoti mainīgs – augstākas makroelementu koncentrācijas novērotas Slovēnijā, Maķedonijā un Itālijā, turpretī dažās valstīs, kā Lietuvā, Šveicē, Īrijā, Čehijā un arī Latvijā, makroelementu saturs medū ir salīdzinoši zemāks.

Daudzi autori norāda, ka makroelementu saturs būtiski atšķiras gan dažādas botāniskas izcelsmes medū (piemēram, rapša ziedu medus, griķu ziedu medus u. tml.), gan nektāra un medusrasas medū (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Golob, Dobersek et al., 2005). Interesants ir fakts, ka tumšas krāsas medus ir bagātāks ar makroelementiem nekā bālas nokrāsas medus (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008; Fernández-Torres, Pérez-Bernal et al., 2005; Vorlova, Čelechovská, 2002).

Mikroelementu saturs medus paraugos

Mikroelementu analīze ir īpaši noderīga potenciāli toksisku elementu identificēšanai medū, tomēr dažādās Eiropas valstīs veikto medus pētījumu datu salīdzināšanu apgrūtina nevienlīdzīgie kvantitatīvo analīžu apstākļi. Vienpadsmit Eiropas valstīs iegūtajos medus paraugos visbiežāk analizēti Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Ni, Pb un Sr, bet neviens pētījums nav ietvēris visu šo mikroelementu analīzi. Dati par mikroelementu minimālajām un maksimālajām koncentrācijām Eiropas valstu medus paraugos apkopoti 2. tabulā. Informācija par tiem mikroelementiem, kuri analizēti tikai dažu atsevišķu valstu medus paraugos, t.i., par Br, Ce, Cl, Hg, La, Rb, Sb, Se, Th, Ti, Tl un U, tabulā nav iekļauta.

Galvenie potenciāli toksiskie elementi un vides piesārņojuma indikatori ir kadmījs un svins, tādēļ šie elementi medū ir kvantitatīvi analizēti gandrīz visos apkopotajos pētījumos. Kadmija daudzums medū variē no niecīgas koncentrācijas, kas zemāka par analītiskās noteikšanas robežu, piemēram, Ungārijā, Polijā, Lietuvā, Šveicē un Čehijā (<LOD–1.55 μg kg⁻¹, kur LOD ir 1 μg kg⁻¹), līdz pat 270 μg kg⁻¹ un 305 μg kg⁻¹ attiecīgi Maķedonijas un Itālijas medus paraugos. Medus paraugos no Latvijas kadmījs atrasts 3–23 μg kg⁻¹. Savukārt svins medū konstatēts, sākot no vismazākajām koncentrācijām Polijā, Lietuvā un Šveicē (<LOD–3 μg kg⁻¹, kur LOD ir 1 μg kg⁻¹), līdz pat 79.1 mg kg⁻¹ Slovēnijā (kas ievērojami pārsniedz pārējo valstu rādītājus). Latvijas medus paraugos svina daudzums ir vidējs – 142–310 μg kg⁻¹. Buldini ar kolēģiem (2001) norāda, ka ir valstis, kur sakarā ar smago metālu iespējamo toksisko iedarbību uz vidi un cilvēka veselību noteikta Pb pieļaujamā norma pārtikā (1 mg kg⁻¹), tomēr konkrētās valstis netiek minētas.

Eiropas Savienībā spēkā esošie normatīvie akti nosaka ierobežojumus smago metālu koncentrācijām dažādos pārtikas produktos. Maksimāli pieļaujamie smago metālu daudzuma līmeņi ir visai atšķirīgi: svinam – 0.02–1.50 mg kg⁻¹ dzīvnieku valsts

izcelsmes pārtikas produktos un 0.05–0.30 mg kg⁻¹ augu valsts izcelsmes pārtikas produktos; kadmijam – attiecīgi 0.05–1.00 mg kg⁻¹ un 0.05–0.20 mg kg⁻¹; dzīvsudrabam tikai zivīm un zivsaimniecības produktiem – 0.50–1.00 mg kg⁻¹; alvai tikai attiecībā uz konservētiem pārtikas produktiem – 50–200 mg kg⁻¹ (Komisijas Regula (EK) 629/2008; Komisijas Regula (EK) 1881/2006). Tomēr šajās regulās uzskaitīto pārtikas produktu sarakstos medus neietilpst. Pašlaik Eiropas Savienības normatīvajos aktos, kas reglamentē medus kvalitātes novērtēšanu, nav noteiktas smago metālu maksimāli pieļaujamās koncentrācijas, lai gan Latvijas medus kvalitātes novērtēšanas standartos pirms iestāšanās Eiropas Savienībā dažiem metāliem tās pastāvēja (Dimiņš, 2006).

Stroncija un bārija augstākās koncentrācijas konstatētas medus paraugos no Itālijas (Sr – 850.0–2010.0 µg kg⁻¹, Ba – 218.0–2634.0 µg kg⁻¹), bet zemākās koncentrācijas – Lietuvā (Sr – 5.8–71.3 µg kg⁻¹, Ba – 19.5–240.9 µg kg⁻¹). Tāda potenciāli toksiska elementa kā arsēna saturs medus paraugos variē plašā diapazonā: no 2.8–20.2 µg kg⁻¹ Itālijas un Ungārijas medus paraugos līdz pat 1240–1490 µg kg⁻¹ medū no Slovēnijas. Kobalta koncentrācija salīdzinoši nav tik atšķirīga: no 1.6–56.6 µg kg⁻¹ medus paraugos no Itālijas līdz 10–87 µg kg⁻¹ Grieķijas medū. Hroms medū atrasts no <1.0–5.1 µg kg⁻¹ paraugos no Itālijas, Polijas, Šveices un Ungārijas līdz >100 µg kg⁻¹ Slovēnijas, Lietuvas un Latvijas medū. Slovēnijā konstatēta augstākā hroma koncentrācija, un tā sasniedz 3.38 mg kg⁻¹. Arī augstākais niķeļa saturs medū noteikts paraugiem no Slovēnijas – 12.7 mg kg⁻¹; salīdzinoši citās valstīs niķeļa saturs medū atrasts vidēji tikai 60–1500 µg kg⁻¹. Arī Latvijā medus paraugos analizēts niķeļa saturs, un tas ir 90–1160 µg kg⁻¹.

Vairākus mikroelementus, proti, Br, Ce, Cl, Hg, La, Rb, Sb, Se, Th, Ti, Tl un U, medū kvantitatīvi analizējušas tikai četras Eiropas valstis – Itālija, Slovēnija, Čehija un Lietuva. Medus paraugos no Itālijas atrasts antimons, tallijs, torijs un urāns attiecīgi šādās koncentrācijās: Sb – 1.2–3.3 µg kg⁻¹, Tl – <0.2–5.12 µg kg⁻¹, Th – 0.13–2.95 µg kg⁻¹ un U – 4.53–14.80 µg kg⁻¹. Itālijas medus paraugos noteikts arī cilvēka fizioloģiskiem procesiem būtiskais elements selēns – <2.0–17.3 µg kg⁻¹ (Pisani, Protano, Riccobono, 2008). Savukārt urāns medus paraugos no Lietuvas kvantitatīvi noteikts daudz mazākā apjomā nekā paraugos no Itālijas (0.8–8.0 ng kg⁻¹). Lietuvā medū atrasts arī Ce (3.9–31.9 ng kg⁻¹), La (1.8–16.0 ng kg⁻¹) un Rb (193–2447 µg kg⁻¹) (Staniškienė,

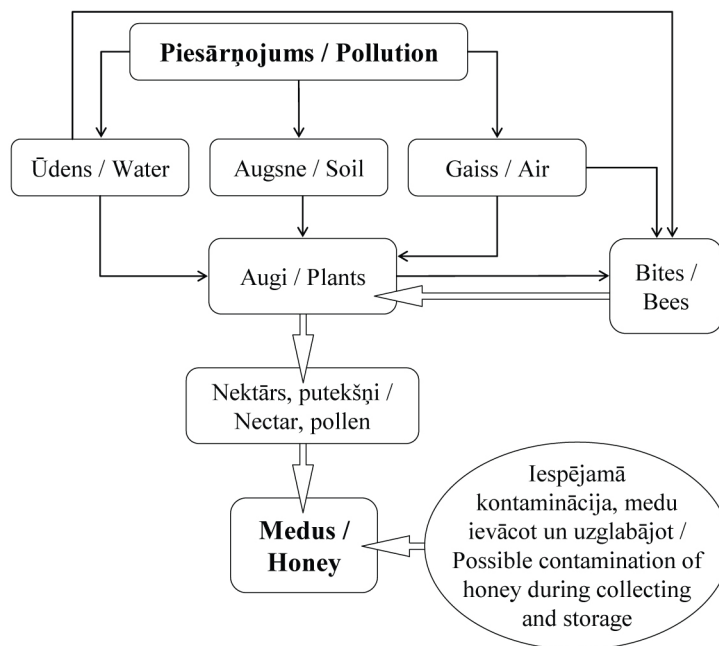
Matusevičius et al., 2005, 2007). Čehijā analizēts dzīvsudraba saturs medū (1.05–1.9 µg kg⁻¹) (Vorlova, Čelechovská, 2002), bet Slovēnijā medū atrasts Br (0.31–1.66 mg kg⁻¹), Cl (3.97–558.00 mg kg⁻¹), Rb (0.04–34.80 mg kg⁻¹) un Ti (0.23–4.97 mg kg⁻¹) (Golob, Dobersek et al., 2005).

Kopumā augstākās mikroelementu koncentrācijas medū konstatētas paraugos no Slovēnijas un Itālijas, bet zemākās – paraugos no Lietuvas.

Vides faktoru ietekme uz medus sastāvu

Kā jau minēts, medus ķīmiskais sastāvs nav pastāvīgs un vienāds dažādos reģionos, jo to ietekmē tādi faktori kā botāniskā izcelsme un ģeogrāfiskā izcelsme ar vietai un laikam raksturīgām klimata īpatnībām (Conti, Stripeikis et al., 2007). Novērtējot iespējamās medu piesārņojošās vielas, būtiski ir ņemt vērā aspektu, ka medus ir bioloģisks produkts, ko galvenokārt patērē bez jebkādas priekšapstrādes. Tā kā bišu produkti ir nosacīts gala posms bioakumulācijas ķēdē, medus ķīmiskā analīze sniedz noderīgu informāciju par vides kvalitāti teritorijā, kurā bites ievāc barību, t.i., apmēram 3–4 km rādiusā ap bišu stropu atrašanās vietu (Pisani, Protano, Riccobono, 2008; Buldini, Cavalli et al., 2001), kā arī ļauj izvērtēt iespējamo medus piesārņojumu, ja ir zināmi attiecīgajam medus izcelsmes apvidum raksturīgie vides apstākļi. Tādējādi teorētiski vides ietekme uz medus sastāvu var tikt novērtēta samērā precīzi. Tomēr problēmu rada nenoteiktība attiecībā uz ietekmes zonas precīzu robežu identificēšanu un apmēru, kādā medus var tikt pakļauts ārējo faktoru iedarbībai. Vērtējot vispārīgi, medū esošo mikroelementu spektra un apjoma galvenais avots ir antropogēnais piesārņojums, bet makroelementu sastāvs lielā mērā ir atkarīgs no medus izcelsmes apvidus ģeoloģiskās specifikas (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Stankovska, Stafilov, Šajn, 2008). Tāpēc daudzi autori ierosina medu izmantot vides monitoringā, lai novērtētu mikroelementu mainību vidē (Pisani, Protano, Riccobono, 2008; Golob, Dobersek et al., 2005), vai par vides kvalitātes marķieri piesārņojuma atklāšanai (Ajtony, Bencs et al., 2007; Conti, Stripeikis et al., 2007).

Pb, Cd, it īpaši Zn, kā arī Cu, Cr un Ni ir zināmi kā potenciāli gaisu un augsni piesārņojoši elementi, galvenokārt antropogēnas izcelsmes. Galvenie ķīmiskie elementi, kas norāda uz iespējamu vides piesārņojumu ir smagie metāli: As, Cd, Cr un Pb. Kadmija un svina klātbūtne medus paraugos liecina par iespējamu antropogēno



1. att. Shematisks pārskats par piesārņojuma ceļiem, kas var ietekmēt medus sastāvu.
Fig. 1. Schematic overview of the pathways of pollution which can influence honey composition.

piesārņojumu bišu barošanās areālā (Bogdanov, Haldimann et al., 2007).

Piesārņojums medū var nonākt ar ziedu nektāru un ziedputekšņiem, augiem uzņemot ķīmiskos savienojumus no augsnes, ūdens un gaisa, augu fizioloģiskās attīstības laikā, kā arī piesārņojumu var ienest bites no augiem, ūdens un ar gaisā esošajiem putekļiem (1. att.), kas izskaidrojams ar šo kukaiņu anatomisko uzbūvi (bites ķermenis klāts smalkiem matiņiem, kuros viegli ieķeras ne tikai ziedputekšņi, bet arī piesārņojošo vielu mikrodaļiņas). Attiecībā uz Fe un Cr ir iespējams, ka šie elementi galaproduktā – medū – nonāk tieši no gaisa vai ar bišu palīdzību mehāniskā veidā, nevis caur nektāru un medusrasu. Pb un arī Cr ir galvenie gaisu piesārņojošie ķīmiskie elementi, kas tiešā ceļā var nonākt nektārā, medusrasā vai medū (Bogdanov, Haldimann et al., 2007). Medus piesārņošana iespējama arī tā ievākšanas, priekšapstrādes un uzglabāšanas laikā, ja tiek izmantoti nepiemēroti trauki un darbarīki. Sakarā ar medus skābo reakciju, tam saskaroties ar metāla instrumentiem un traukiem, medū var nokļūt potenciāli toksiski elementi, piemēram, Cr, Pb un Zn (Pisani, Protano, Riccobono, 2008). Šo apgalvojumu pierāda lietuviešu pētnieku dati, kas atklāj, ka piesārņošanas dēļ medus uzglabāšanas laikā toksisku elementu koncentrācijas var ievērojami pieaugt. Medus paraugā, kas tika uzglabāts saskarē ar cinka sakausējumu, konstatēja

18 reizes lielāku Zn koncentrāciju, 4.4 reizes lielāku Pb koncentrāciju un 2.6 reizes lielāku Cd koncentrāciju nekā citos medus paraugos (Juodišius, Šimonėlienė, 2009). Tādēļ medus vākšanai un uzglabāšanai ļoti svarīgi ir izmantot piemērotus instrumentus un traukus. Jāizvairās no medus saskares ar priekšmetiem, kas satur metālu vai metālu sakausējumu detaļas, jo tas var nopietni ietekmēt medus kvalitāti (Juodišius, Šimonėlienė, 2009; Stankovska, Stafilov, Šajn, 2008).

Pēc pieejamās zinātniskās literatūras analīzes var secināt, ka datu interpretācija lielā mērā ir atkarīga no izmantotās statistikas metodes. Kā norāda zinātnieki no Šveices, bezparametru Kruskala-Volisa (Kruskal-Wallis) tests starp medus paraugiem ar dažādu ģeogrāfisko izcelsmi atspoguļo būtiskas atšķirības vienīgi attiecībā uz Cr un Fe saturu, ja mērķis ir medus ķīmisko elementu izpēte. Augstākās Cr vērtības Šveicē tika konstatētas medus paraugos no pilsētu teritorijām (0.01 mg kg^{-1}), bet ievērojami zemākas vērtības novēroja medus paraugos no ciematu teritorijām (0.006 mg kg^{-1}). Hroma daudzums medū no lauku apvidiem un kalnu reģioniem Šveicē bija vēl mazāks – vidēji 0.004 mg kg^{-1} . Attiecībā uz dzelzi viszemākā tā koncentrācija tika atrasta medus paraugos no Šveices kalnu apvidiem (0.73 mg kg^{-1}), tam sekoja paraugi no lauku rajoniem (1.34 mg kg^{-1}), pilsētu teritorijām (1.70 mg kg^{-1}) un ciemu teritorijām (1.80 mg kg^{-1}). Toties ar Manna-Vitnija (Mann-

Whitney) testu tika atklātas izteiktas atšķirības starp medus paraugiem no Šveices kalnu apgabaliem un medu no pilsētām vai ciematu apkārtnēm, kā arī starp medus paraugiem no lauku apvidiem un medu no ciematiem (Bogdanov, Haldimann et al., 2007). Pīrsona (Pearson) tests, kas veikts Spānijas medus paraugiem, atklāj tiešu korelāciju starp Fe-Zn un Fe-Pb saturu un starp Zn-Cd un Cd-Pb saturu medū (Frias, Rubio et al., 2008).

Kopumā var secināt, ka hroma koncentrācija galvenokārt atkarīga no ģeogrāfiskiem un vides faktoriem vai pat klimatiskiem apstākļiem, kamēr dzelzs saturs ir ļoti atšķirīgs dažādas ģeogrāfiskās izcelsmes medus paraugos. Pie tam dzelzs ir nozīmīgs makroelements, lai diferencētu dažādas botāniskās izcelsmes medus paraugus (Bogdanov, Haldimann et al., 2007).

Lai gan ir pētnieki (Bogdanov, Haldimann et al. 2007; Frias, Rubio et al., 2008), kas atzīmē, ka Pb un Cd koncentrācijas nav tieši atkarīgas no medus ģeogrāfiskās izcelsmes, tomēr poļu, lietuviešu, ungāru un rumāņu medus pētījumu rezultāti (Chudzinska, Baralkiewicz, 2010; Juodišius, Šimonėlienė, 2009; Ajtony, Bencs et al., 2007; Bratu, Georgescu, 2005) liecina, ka augstu smago metālu (Pb, Cd, Cr, Ni, Zn) saturu medū var izraisīt bišu stropu tuvumā esošās automaģistrāles vai rūpniecības zonas, kā arī akmeņogļu un malkas degšanas procesā radītie izmeši vai piesārņojumu avotu veidotās mākoņu dispersijas. Arī retie elementi (Ce, La, Sr, Ba) lielākos apjomos atrasti medus paraugos no teritorijām, kuras pakļautas vides piesārņojumam (Staniškienė, Matusevičius et al., 2005, 2007).

Šveices zinātnieki, salīdzinot 20 gadu laikā iegūtu medus analīžu rezultātus, atklājuši, ka jaunākais pētījums liecina par samazinātu Pb un Cd koncentrāciju (attiecīgi 0.041 mg kg⁻¹ un 0.003 mg kg⁻¹) medū, bet senākā pētījuma vērtības ir daudz lielākas: Pb–0.17 mg kg⁻¹, Cd–0.007 mg kg⁻¹. Zinātnieki to izskaidro ar automobiļu dzinēju katalizatoru izmantošanu pēdējo 10 gadu laikā, kā arī ar striktajiem Cd utilizācijas un izmantošanas ierobežojumiem Šveices rūpniecībā (Bogdanov, Haldimann et al., 2007).

Makroelementi Fe un Mn atrodami dabisko augsnes minerālu sastāvā, tādējādi no augsnes un ūdens tie nonāk augos, bet ar nektāru un ziedputekšņiem – medū. Tomēr visvairāk elementu saturu medū ietekmē botāniskie faktori, tāpēc dažu ķīmisko elementu kvantitatīva noteikšana var tikt izmantota medus botāniskās izcelsmes identificēšanai (Madejczyk, Baralkiewicz, 2008; Bogdanov, Haldimann et al.,

2007). Iespējams, ka medus ķīmisko sastāvu ietekmē arī kādas ģeoloģiskas un ģeoķīmiskas iezīmes, jo īpaši attiecībā uz Ca, Na un Mn saturu (Pisani, Protano, Riccobono, 2008), tomēr, lai to viennozīmīgi varētu apgalvot, nepieciešami papildu pētījumi.

Ņemot vērā Rb koncentrāciju medū, pļavu izcelsmes medu var nodalīt no meža izcelsmes medus: paraugos, kas ievākti mežainā apvidū, Rb saturs ir 4–12 reizes lielāks nekā pārējos medus paraugos (Staniškienė, Matusevičius et al., 2005, 2007). Medus paraugi no mežiem klātiem reģioniem satur arī vairāk K, Ca, Mg un Mn (Stankovska, Stafilov, Šajn, 2008).

Attiecībā uz ģeoloģiskiem faktoriem, kuri var ietekmēt medus sastāvu, Maķedonijas zinātnieki apraksta sakarību, kas pastāv starp elementu sastāvu medū un litoloģisko fonu. Maķedonijas litoloģiskajā kartē tiek nodalīti vairāki apvidi, kam raksturīgas elementu grupas: (1) apvidi, kurus maz skārusi antropogēnā darbība un kuru augsne satur Mg, Mn, Ca un K ar raksturīgu augstu korelācijas koeficientu starp elementiem; (2) apvidi, kuru augsnē novērojamas augstas Ca, K un Na koncentrācijas; (3) apvidi ar augstu augsnes Cd saturu un zemu Cu saturu, ko galvenokārt ietekmē antropogēnā darbība. Augstais Cd saturs tiek saistīts ar ģeoloģiskajām īpatnībām Pb un Zn raktuvju tuvumā. Tādējādi identificētas divas dabiskās (Mg, Mn, Ca, K un Fe, Zn, Ca, K, Na) un viena antropogēnā (Cd un Cu) ģeoķīmisko saikņu elementu grupas, kā arī noteikta ģeoloģisko faktoru ietekme uz medus ķīmisko sastāvu (Stankovska, Stafilov, Šajn, 2008).

Reti sastopamo mikroelementu, piemēram, tallija, torija, urāna, cērija vai lantāna, klātbūtne medū visdrīzāk liecina par vietai specifiski raksturīgām ģeoloģiskām īpatnībām. Augstākas tallija koncentrācijas konstatētas medū no apgabaliem, kuros ir vairāk karbonātisko augšņu atsegumu un vulkānisko iežu. Augsts Pb, Ba un Cd saturs novērots medū no noteikta Itālijas apvidus, ko var izskaidrot ar hidrotermālajām aktivitātēm šajā reģionā. Medū novērotā Th/U attiecība visticamāk atspoguļo atšķirīgu šo elementu ģeoķīmisko mobilitāti uz Zemes virsmas, kas savukārt ietekmē to biopieejamību (Pisani, Protano, Riccobono, 2008).

Niecīgos daudzumos radioaktīvie mikroelementi atspoguļo vidē pastāvošo dabisko ģeoloģisko radioaktivitāti, bet piesardzības nolūkos būtu jāņem vērā koncentrāciju paaugstināšanās vai straujas koncentrāciju izmaiņas. Itālijas pētnieki, analizējot medū konstatēto radioaktīvo elementu torija un urāna attiecību (Th/U), konstatējuši tās krasi atšķirību no

Makroelementu ieteicamās devas un medus nozīme diennakts makroelementu bilancē
Dietary reference intakes for macroelements, and honey contribution in daily macroelement balance

Makro- elements / Macro- element	Ieteicamā deva uzturā, mg dienā / Dietary reference intake, mg per day		Medus nozīme diennakts makroelementu bilancē / Honey contribution in daily macroelement balance
	PVO / WHO [30]	ASV / U.S. [24, 32]	
Ca	1000	1000	3%
Cu	n.n.	0.9	54%
Fe	9.1–27.4* ♂ / 19.6–58.8* ♀	8 ♂ / 18 ♀	40% ♂ / 18% ♀
K	n.n.	4700	9%
Mg	260 ♂ / 220 ♀	400–420 ♂ / 310–320 ♀	3% ♂ / 4% ♀
Mn	n.n.	2.3 ♂ / 1.8 ♀	140% ♂ / 179% ♀
Na	n.n.	1500	2%
Zn	4.2–14.0* ♂ / 3.0–9.8* ♀	11 ♂ / 8 ♀	18% ♂ / 25% ♀

* – atkarībā no biopieejamības / depending on bioavailability; n.n. – nav noteikts / not specified;

♂ – vīriešiem / for men; ♀ – sievietēm / for women

parasti novērotās Th/U koncentrāciju attiecības iezos un augsnē, kas parasti ir 4/1. Tas tiek skaidrots ar atšķirīgo šo elementu mobilitāti vides sistēmās. Urāns ir mobilāks Zemes virsmas vidēs, tai skaitā biosfērā, kur urāns viegli oksidējas, pārejot mobilā formā, kāda ir uranila jons (UO₂²⁺). Tīkmēr torijs ir praktiski inerts, ar zemu šķīdību un biopieejamību. Tā rezultātā rodas apgriezta Th/U attiecība, ko pierāda elementu kvantitatīvie lielumi medus paraugos (Pisani, Protano, Riccobono, 2008).

Kopumā var vērtēt, ka zemākas elementu koncentrācijas medū novērotas tajās valstīs, kur rūpniecība nav dominējošā tautsaimniecības nozare, piemēram, Īrijā, Šveicē, Lietuvā.

Medus nozīme cilvēka ikdienas mikro- un makroelementu uztura bilancē

Apmēram piecdesmit no visiem zināmajiem ķīmiskajiem elementiem tiek atrasti izmērāmās koncentrācijās dzīvajās sistēmās. Cilvēku un citu zīdītāju organismā izpētīta 23 elementu fizioloģiskā aktivitāte (bioloģisko sistēmu pamatelementi H, C, N un O, kā arī mikro- un makroelementi Co, Cr, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Se, V, Zn, Ca, Cl, K, Na, Mg, P, S un Si), līdz ar to noteikts, ka šie elementi cilvēka veselībai ir primāri nepieciešami un parasti profilaktiskās devās tiek uzņemti ar sabalansētu uzturu (Fraga, 2005). Cilvēka organisma funkcionēšanai primāri nepieciešamie makro- un mikroelementi ir tādas ķīmiskas pamatvielas, kuru loma uzturā ir neaizvietoājama, lai tiktu nodrošinātas normālas

organisma fizioloģiskās funkcijas. Attiecībā uz mikro- un makroelementiem var izvirzīt divējādas kritiskās robežas: (1) ja elementu uzņemšana notiek pārāk lielā apmērā – iespējama akūta vai hroniska toksiska ietekme, (2) ja elementu uzņemšana notiek pārāk mazā apjomā – iespējams elementu deficīts jeb nepietiekamība (Goldhaber, 2003).

Medus satur praktiski visus cilvēka veselībai nozīmīgos ķīmiskos mikro- un makroelementus. Lai arī medu nevar uzskatīt par atsevišķu pilnvērtīgu pārtikas produktu cilvēku uztura standartu ietvaros, tam ir būtiska loma kā ikdienas uztura papildinātājam (Silva, Videira et al., 2009; Stankovska, Stafilov, Šajns, 2008). Tomēr ķīmisko elementu saturs medū ir mainīgs atkarībā no dažādiem faktoriem, tāpēc medus ieguldījumu cilvēka veselībā var panākt, uzņemot diezgan lielas medus devas, piemēram, 50–80 g jeb 3–5 ēdamkarotes vienā ēdienreizē (Bogdanov, Jurendic et al., 2008).

Pasaules Veselības organizācija un citas pētniecības iestādes, piemēram, ASV Nacionālās Zinātņu akadēmijas Medicīnas institūts, balstoties uz klīnisko pētījumu datiem, izstrādājušas primāri nepieciešamo mikro- un makroelementu pieļaujamās un ieteicamās ikdienas devas, kas tiek izmantotas pārtikas riska novērtējumā. Galveno makroelementu ieteicamās ikdienas devas uzturā apkopotas 3. tabulā. Medus nozīme diennakts makroelementu bilancē aprēķināta, ņemot vērā katra elementa maksimālo kvantitatīvi noteikto vidējo skaitlisko vērtību un vidējo ieteicamo devu uzturā, kā arī pieņemot, ka

ikdienas uzturā cilvēks lieto 3 ēdamkarotes medus katrā no trīs galvenajām ēdienreizēm. Iegūtie dati liecina, ka attiecībā uz dažiem elementiem (Mn, Cu, Fe, Zn) medus makroelementu vērtībai ir ievērojama nozīme, turklāt jāņem vērā, ka sabalansēta uztura gadījumā šie paši elementi tiek uzņemti arī ar citiem pārtikas produktiem. Tā kā aprēķini veikti, izmantojot maksimālās konstatētās elementu koncentrācijas medus paraugos dažādās Eiropas valstīs, tad maz ticama ir varbūtība, ka, ikdienas uzturā regulāri lietojot medu, varētu rasties makroelementu pārdozēšana.

Attiecībā uz mikroelementiem, ieteicamā dienas deva no medū atrodamajiem fizioloģiski nozīmīgajiem elementiem, hromam ir noteikta 35/25 µg dienā (vīriešiem/sievietēm), un selēnam – 55 µg dienā (Whiting, Barabash, 2006; Reports of Dietary ..., 1997–2004). Medus paraugos konstatētās hroma koncentrācijas variē plašā amplitūdā. Medus, kura izcelsme ir industriāli ietekmētas teritorijas, var saturēt hromu lielākā apjomā nekā cilvēkam ieteicamā dienas deva, kā arī hroms var būt dažādās oksidēšanās pakāpēs, kas ietekmē tā biopieejamību un iespējamo toksisko iedarbību. Selēna saturs noteikts tikai vienas valsts medus paraugos, un skaitliskās vērtības liecina par šī elementa niecīgo apjomu medū. Tādiem elementiem kā As, B, Ni un V, kuru loma cilvēka fizioloģijā nav viennozīmīgi pierādīta, ieteicamās dienas devas nav noteiktas. Medus paraugos šie elementi nav atrasti tik lielās koncentrācijās, lai rastos aizdomas par to potenciālo toksisko iedarbību, ko varētu izraisīt regulārs medus patēriņš uzturā.

Vairākiem mikroelementiem (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, Sr, U), kuru toksiskā ietekme uz dzīvjiem organismiem ir pierādīta klīniskos pētījumos, ir noteikti augstākie pieļaujamie līmeņi vai references devas, ja tie perorāli tiek uzņemti ilgstoši (U.S. EPA IRIS).

Attiecībā uz potenciāli toksiskiem mikroelementiem Eiropā medum nekādi ierobežojošie lielumi nav ieviesti. Tomēr, kā redzams pēc pētījumu datiem, dažu mikroelementu (Pb, Cd un Cr) pieļaujamie līmeņi medū būtu jānosaka patērētāju drošības labad.

Secinājumi

1. Mikro- un makroelementu saturs medū variē plašā diapazonā atkarībā ne tikai no medus botāniskās izcelsmes, bet arī no vides faktoru ietekmes. Antropogēnās darbības veicina medus piesārņošanu ar potenciāli toksiskiem elementiem (piemēram, Pb, Cd, Cr, Zn). Makroelementu (piemēram, K, Na, Mn, Mg)

saturu medū lielā mērā ietekmē apvidus ģeoloģiskās īpatnības, bet valstīs ar mazattīstītu rūpniecības sfēru līdz ar mazāku mikroelementu apjomu arī makroelementu koncentrācija medū ir zemāka.

2. Retu mikroelementu klātbūtne medū var sniegt informāciju par videi specifiskām īpašībām vai medus izcelsmi, piemēram, Rb paaugstinātas koncentrācijas novērotas medū no mežainiem apvidiem, bet radioaktīvie elementi liecina par vietas specifiskām ģeoloģiskā fona īpatnībām.
3. Lai viennozīmīgi varētu spriest par vides faktoru ietekmi uz medus ķīmisko sastāvu, vairāk nepieciešams tādu pētījumu, kuros precīzi tiktu salīdzināts elementu sastāvs apvidū (augsnē un/vai veģetācijā), kur medus ievākts, ar elementu sastāvu pašā galaproduktā – medū –, analīzei izmantojot metodes ar līdzvērtīgiem analītiskās noteikšanas sliekšņiem.
4. Medum uztura bilances ietvaros ir nozīmīga loma kā dabiskam ikdienas uztura papildinātājam attiecībā uz makroelementu nodrošinājumu tad, ja tas uzturā tiek lietots regulāri un ir iegūts ekoloģiski nepiesārņotos apvidos.
5. Patērētāju drošības nolūkos būtu jākontrolē potenciāli toksisko (Pb, Cd, Cr) elementu klātbūtne un koncentrācija medū.

Literatūra

1. Ajtony, Z., Bencs, L., Haraszi, R., Szigeti, J., Szoboszlai, N. (2007) Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 71, 683–690.
2. Bogdanov, S., Haldimann, M., Luginbuhl, W., Gallmann, P. (2007) Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. *J. Apicult. Res.*, 46(4), 269–275.
3. Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R., Gallmann, P. (2008) Honey for nutrition and health: a review. *J. Am. Coll. Nutr.*, 27, 677–689.
4. Bratu, I., Georgescu, C. (2005) Chemical contamination of bee honey – identifying sensor of the environmental pollution. *J. Centr. Eur. Agric.*, 6(1), 467–470.
5. Buldini, P.L., Cavalli, S., Mevoli, A., Sharma, J.L. (2001) Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. *Food Chem.*, 73, 487–495.
6. Chudzinska, M., Baralkiewicz, D. (2010) Estimation of honey authenticity by multielements

- characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics. *Food Chem. Toxicol.*, 48, 284–290.
7. Conti, M.E., Stripeikis, J., Campanella, L., Cucina, D., Tudino, M.B. (2007) Characterization of Italian honeys (Marche Region) on the basis of their mineral content and some typical quality parameters. *Chem. Cent. J.*, 1(14), doi:10.1186/1752-153X-1-14.
 8. Dimiš, F. (2006) Medus kvalitātes novērtēšanas rādītāji. *Promocijas darbs*. Jelgava, LLU, 111 lpp.
 9. Downey, G., Hussey, K., Kelly, J.D., Walshe, T.F., Martin, P.G. (2005) Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chem.*, 91, 347–354
 10. Enrich, C., Boeykens, S., Caracciolo, N., Custo, G., Vazquez, C. (2007) Honey characterization by total reflection X-ray fluorescence: evaluation of environmental quality and risk for the human health. *X-Ray Spectrom.*, 36, 215–220.
 11. Fernández-Torres, R., Pérez-Bernal, J.L., Bello-López, M.A., Callejón-Mochón, M., Joménez-Sánchez, J.C., Guiraúm-Pérez, A. (2005) Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta*, 65, 686–691.
 12. Fraga, C.G. (2005) Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Mol. Aspects Med.*, 26, 235–244.
 13. Frias, I., Rubio, C., Gonzalez-Iglesias, T., Gutierrez, A.J., Gonzalez-Weller, D., Hardisson, A. (2008) Metals in fresh honeys from Tenerife Island, Spain. *Bull. Environ. Contam. Tox.*, 80, 30–33.
 14. Goldhaber, S.B. (2003) Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regul. Toxicol. Pharm.*, 38, 232–242.
 15. Golob, T., Dobersek, U., Kump, P., Necemer, M. (2005) Determination of trace and minor elements in Slovenian honey by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Food Chem.*, 91, 593–600.
 16. Ioannidou, M.D., Zachariadis, G.A., Anthemidis, A.N., Stratis, J.A. (2005) Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 65, 92–97.
 17. Juodišius, E., Šimonėlienė, A. (2009) Lietuvoje parduodamo medaus užterštumas sunkiaisiais metalais ir pesticidais. (Smago metālų un pesticidų atliekas Lietuvoje parduodamame medui. Lietuvos žemės ūkio mokslų universiteto žurnalas. *Vet. Zootec.*, 45(67), 27–32.
 18. Komisijos Regula (EK) Nr. 629/2008. *Eiropas Savienības Oficiālais Vēstnesis*, 03.07.2008, L173, 6–9.
 19. Komisijos Regula (EK) Nr. 1881/2006. *Eiropas Savienības Oficiālais Vēstnesis*, 20.12.2006, L364, 5–24.
 20. Lachman, J., Kolihova, D., Miholova, D., Kosata, J., Titera, D., Kult, K. (2007) Analysis of minority honey components: possible use for the evaluation of honey quality. *Food Chem.*, 101, 973–979.
 21. Madejczyk, M., Baralkiewicz, D. (2008) Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. *Anal. Chim. Acta*, 617, 11–17.
 22. Pisani, A., Protano, G., Riccobono, F. (2008) Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). *Food Chem.*, 107, 1553–1560.
 23. Rashed, M.N., Soltan, M.E. (2004) Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. *J. Food Compos. Anal.*, 17, 725–735.
 24. Reports of Dietary Reference Intakes (DRI). (1997–2004) *National Academy of Sciences, Institute of Medicine, Food and Nutrition Board*. National Agricultural Library: http://fnic.nal.usda.gov/nal_display/index.php?info_center=4&tax_level=2&tax_subject=256&topic_id=1342 – Resurss apraksts 2010. gada 16. novembrī.
 25. Silva, L.R., Videira, R., Monteiro, A.P., Valentao, P., Andrade, P.B. (2009) Honey from Luso region (Portugal): physicochemical characteristics and mineral contents. *Microchem. J.*, 93, 73–77.
 26. Staniškienė, B., Matusevičius, P., Budreckienė, R., Sinkevičienė, I. (2007) Sunkiųjų metalų kiekio meduje ir žuvenoje nustatymas ICP masių spektrometru. (Smago metālų koncentracijos noteikšana medū un zivīs pielietojot MS-ICP modeli. Lietuvos žemės ūkio mokslų universiteto žurnalas. *Vet. Zootec.*, 39(61), 60–66.
 27. Staniškienė, B., Matusevičius, P., Budreckienė, R., Sinkevičienė, I.

- (2005) Mikroelementai Lietuviškame meduje. (Mikroelementi Lietuvos medū. Lietuviėšu valodā.) *Vet. Zootec.*, 30(52), 77–82.
28. Stankovska, E., Staflov, T., Šajn, R. (2008) Monitoring of trace elements in honey from the Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry. *Environ. Monit. Assess.*, 142, 117–126.
29. U.S. EPA IRIS – United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System: <http://www.epa.gov/iris/> – Resurss aprakstīts 2010. gada 16. novembrī.
30. Vitamin and mineral requirements in human nutrition. (2004) *WHO/FAO*. WHO Library: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2004/9241546123.pdf> – Resurss aprakstīts 2010. gada 16. novembrī.
31. Vorlova, L., Čelechovská, O. (2002) Activity of enzymes and trace element content in bee honey. *Acta Vet. Brno*, 71, 375–378.
32. Whiting, S.J., Barabash, W.A. (2006) Dietary Reference Intakes for the micronutrients: considerations for physical activity. *Appl. Physiol. Nutr. Metab.*, 31, 80–85.

Pateicība

Paldies prof. M. Kļaviņam par konsultācijām un padomiem.