

## **Analiza zawartości metali w miodach o różnym pochodzeniu botanicznym**

### **Wstęp**

Miód jest naturalną, słodką mieszaniną substancji, produkowaną przez pszczoły z nektaru kwiatów czy wydzieliny mszyc. Charakteryzuje się wysoką zawartością węglowodanów głównie glukozy i fruktozy (ich łączna zawartość wynosi około 65 - 75% wszystkich rozpuszczalnych cząsteczek stałych) oraz wielu innych np. sacharozy czy melezytozy, których ilość i rodzaj zależna jest od źródła botanicznego, z którego pochodzą. W skład miodów oprócz cukrów wchodzi, także woda (ok. 18 - 20%), białka (w tym enzymy), wolne aminokwasy, kwasy alifatyczne oraz aromatyczne związki fenolowe, flawonoidy, witaminy, lipidy i inne.

Właściwości dietetyczne i prozdrowotne miodu są zależne głównie od tego z jakich roślin pszczoły zbierały nektar lub spadź. Miody można podzielić więc na kilka głównych odmian:

- **Miód wielokwiatowy** powstaje z nektarów roślin miododajnych kwitnących jednocześnie w różnych miejscach m.in. na łąkach, w lasach czy sadach. Miody te, w zależności od pory roku w jakiej zostały zebrane mogą różnić się barwą, zapachem, smakiem oraz składem mikroelementów. Głównymi pierwiastkami, które wchodzi w ich skład są: potas, krzem, fosfor, magnez, żelazo, wapń i chlor.
- **Miód rzepakowy** charakteryzuje się lekko słomkową barwą i stosunkowo niską ilością związków mineralnych, w porównaniu do innych miodów. Zawiera głównie bor, żelazo oraz potas. Początkowo jest płynny, jednak ze względu na dużą zawartość glukozy bardzo szybko krystalizuje.
- **Miód spadziowy** powstaje dzięki zebranej przez pszczoły wydzielinie produkowanej przez mszyce i czerwce. Miody te mogą się różnić m.in. barwą, smakiem czy aromatem, w zależności od tego z jakiej padzi powstają, iglastej czy liściastej. W stosunku do miodów wielokwiatowych, miody spadziowe są gęstsze oraz zawierają więcej związków mineralnych, głównie: potasu, chloru, fosforu, wapnia, siarki,
- **Miód gryczany** wyróżnia się ciemną barwą, charakterystycznym, intensywnym zapachem oraz ostrym smakiem. Miody te, podobnie jak miody spadziowe zawierają stosunkowo dużo pierwiastków w porównaniu do innych miodów odmianowych tj.: magnez, żelazo, fosfor, potas, bor, mangan, sód, cynk czy miedź.

Do tej pory mało jest danych na temat możliwości wykorzystania miodu jako źródła mikroelementów. Wiadomo natomiast, że miód, jako produkt bioakumulacji składników z danej niszy ekologicznej, może stanowić źródło informacji dotyczących środowiska w jakim bytują pszczoły, występowania w nim substancji szkodliwych przenoszonych przez pszczoły do ula i ostatecznie będących zanieczyszczeniem miodu. Oznaczenie stężenia metali ciężkich m.in. ołowiu, kadmu czy niklu pozwala na ocenę stopnia zanieczyszczenia obszaru, z którego pochodzi miód.

Według PN-88/A-77626:1988 wycofanej w roku 2014, miód pszczeli musiał spełniać wymagania pod względem największego dopuszczalnego stężenia niektórych metali ciężkich takich jak: Pb < 1,08 mg/kg; Zn 3,4 - 47,4 mg/kg; Cd < 0,02 mg/kg; Hg < 0,011 mg/kg. Obecnie wiążące dla krajów członkowskich jest Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Rozporządzenie obejmuje m.in.: mikotoksyny (aflatoksyny, ochratoksyny A, toksyny Fusarium, patuliny), metale (ołów, kadm, rtęć, cynanionorganiczna), monochloropropano-1,2-diol (3-MCPD), dioksyny i polichlorowane bifenylole o działaniu podobnym do dioksyn (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH), melaminę, czy kwas erukowy.

Przykładowo, w powyższym Rozporządzeniu dla warzyw liściastych i świeżych ziół najwyższy dopuszczalny poziom kadmu w mg na kilogram świeżej masy wynosi 0,20. Poziom ołowiu w warzywach kapustnych, warzywach liściastych i grzybach uprawnych nie może przekraczać 0,30 mg/kg. Znajduje się w nim również wiele informacji dotyczących dopuszczalnych poziomów metali w konserwach i owocach morza. Brak jest jednak informacji mającej zastosowanie do miodów.

Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności - JECFA (ang. The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) wydał w dniu 19 czerwca 1992 r. opinię zatwierdzającą tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie ołowiu (PTWI ang. Provisional Tolerable Weekly Intake), na poziomie 25 µg/kg masy ciała. Na uwagę zasługuje fakt, iż po spożyciu 1 µg Pb stężenie tego pierwiastka we krwi zwiększa się o około 0,4 µg/l.

JECFA ustalił wartość PTWI dla kadmu z uwzględnieniem warunków bezpieczeństwa oraz stopnia zanieczyszczenia środowiska na 7 µg/kg masy ciała, zalecając jednocześnie zwiększenie wysiłków mających na celu zmniejszenie narażenia ludzi na kadm, wskazując żywność jako główne źródło jego pobrania. Przyswajanie kadmu przez organizm jest skorelowane z występowaniem cynku i żelaza w diecie. Ich niedobory mogą zwiększać

transport kadmu w jelicie, natomiast błonnik w diecie zmniejsza jego biokumulację. Zakumulowany w organizmie kadm, głównie w wątrobie, nerkach i kościach, jest wydalany jedynie w niewielkich ilościach. przez co długotrwale negatywnie oddziałuje na organizmy żywe.

Ustanowione PTWI dla rtęci wynosi 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  masy ciała. Formą chemiczną budzącą najwięcej obaw jest metylortęć, która może stanowić nawet ponad 90% całkowitej zawartości rtęci w rybach i owocach morza i to tym produktom poświęcono najwięcej uwagi. Zatrucie związkami rtęci może prowadzić do wielu chorób, począwszy od zaburzeń na tle nerwowym (choroba szalonych kapeluszników), poprzez uszkodzenia układu nerwowego, aż do choroby Minamaty i śmierci włącznie.

W drugim dokumencie jakim jest Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3.10.2003 r., znajdują się szczegółowe wytyczne dotyczące jakości handlowej miodu. Znajdują się tutaj informacje dotyczące pochodzenia, przeznaczenia, odmian, sposobu pozyskiwania, charakterystyki organoleptycznej oraz właściwości fizykochemicznych miodu.

Mając do dyspozycji próby miodów o różnym pochodzeniu botanicznym zadeklarowanym przez pszczelarzy, wykonano oznaczenia analityczne szeregu pierwiastków, również wspomnianych wcześniej metali ciężkich z wykorzystaniem procedury przedstawionej na schemacie 1. Łącznie przeprowadzono badania w grupie 38 miodów obejmującej: 23 miody spadziowe (głównie spadź sosnowa, jodłowa i lipowa), 6 gryczanych i 9 wielokwiatowych.

Oznaczono stężenia następujących metali: **K, Na, Zn, Mg, Fe, Cd, Mn**. Stężenia pozostałych metali oszacowano poniżej granicy wykrywalności (LOD ang. Limit of Detection) lub oznaczalności (ang. LOQ Limit of Quantification) wykorzystywanej metody.

W przeprowadzonych pomiarach miody spadziowe charakteryzowały się najwyższym stężeniem potasu i magnezu, natomiast zawartość cynku nie odbiegała znacząco od miodów gryczanych i wielokwiatowych. Najbardziej wyróżniającą się na tle innych badanych prób pod względem ilości oznaczonych metali była próba miodu ze spadzi sosnowej. Miody gryczane wyróżniały się na tle pozostałych miodów wyższym stężeniem manganu, ale jednocześnie nie udało się w nich oznaczyć żelaza. Po analizie przeprowadzonych badań zwrócono uwagę na dwa wyróżniające się pod względem zawartości potasu miody wielokwiatowe. Spośród metali ciężkich, stężenie kadmu oznaczono tylko w jednej próbce miodu.

## Podsumowanie

Miody odmianowe różnią się zawartością metali, a grupę szczególnie w nie bogatą stanowią miody spadziowe. Duży wpływ na zawartość metali nie tylko w miodach, ale również w innych środkach spożywczych, mają czynniki klimatyczne. Analiza danych literaturowych wskazuje np. na zróżnicowaną zawartość Zn w miodzie ze względu na porę zebrania miodu - najwyższe zawartości cynku stwierdzono w miodach czerwcowych, a najniższe w sierpniowych.

Brak norm dotyczących dopuszczalnych poziomów metali w miodach uniemożliwia stwierdzenie, czy oznaczone stężenia mieszczą się w granicach dopuszczalnych lub nie. Nie oznacza to jednak, że należy bać się spożywania miodu w obawie, że zawierają one potencjalnie niebezpieczne ilości metali, ponieważ zawsze pozostaje porównanie oznaczonych stężeń metali w miodach z normami przyjęcia dziennego lub tygodniowego poszczególnego metalu. W tym punkcie istotne jest zwrócenie uwagi na samą konieczność oznaczania metali w produktach naturalnych.

Na wchłanianie metali przez organizm wpływa wiele czynników, chociażby przyjmowanie leków, rodzaj diety, spożywanie alkoholu lub palenie papierosów. Istotne też jest występowanie kompleksów metali, ich biodostępność, i reakcje w które wchodzi z innymi związkami.

Analiza danych przedstawionych przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, dotyczące spożycia miodu w Polsce pokazuje że wzrosło ono o połowę w przeciągu ostatnich dwudziestu lat. Obecnie szacowane jest na 0,60 - 0,62 kilograma miodu na osobę w skali roku. W przypadku oznaczonego stężenia kadmu na poziomie 2,65 mg/kg w próbie miodu spadziowego sosnowego, dorosły człowiek o wadze 100 kilogramów musiałby zjeść 0,26 kg takiego miodu aby pokryć wyznaczone dla niego PTWI. Biorąc pod uwagę, że spożywa 0,6 kg miodu rocznie, zajęłoby mu to nieco ponad pięć miesięcy, a należy podkreślić, że wyliczenie opiera się na dawce tygodniowej. Opierając się na wartości LOD dla ołowiu, tej samej osobie potrzebne byłyby nieco ponad dwa lata aby pokryć odpowiadające jej wadze PTWI na poziomie 2,5 mg. Można więc wywnioskować, że szansa na zatrucie metalami ciężkimi poprzez konsumpcję miodu jest znikoma.

Odnosząc się do najwyższego oznaczonego stężenia żelaza należałoby jeść 0,31 kg miodu ze spadzi sosnowej dziennie aby przyjąć zalecaną dawkę dzienną żelaza, która dla dorosłego mężczyzny wynosi 8 mg. Ten sam mężczyzna aby przyjąć zalecaną dzienną dawkę cynku na poziomie 11 mg musiałby zjeść praktycznie 1 kg miodu wielokwiatowego leśnego

Oznaczone średnie stężenie potasu dla poszczególnych miodów odmianowych porównano z dziennym zapotrzebowaniem na potas dla osoby dorosłej, które przyjmuje się na poziomie 4700 mg. Aby pokryć takie zapotrzebowanie należałoby spożyć dziennie nieco ponad 2 kg miodu spadziowego, prawie 10 kg miodu gryczanego oraz 4,80 kg miodu wielokwiatowego. W przypadku sodu byłyby to odpowiednio niższe ilości miodu z uwagi na niższe zapotrzebowanie na sód kształtujące się na poziomie maksymalnym, 2300 mg/dzień. Nie można zatem uznać miodu za cenne źródło mikro i makroelementów, jednakże nie wolno zapomnieć o wielu innych jego prozdrowotnych właściwościach.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że stężenia metali w miodach o odmiennym źródle botanicznym plasują się na poziomach nie zagrażających zdrowiu potencjalnego konsumenta w odniesieniu do obowiązujących norm. Mimo różnic w składzie mineralnym miodów, nie można na tej tylko podstawie z całą pewnością określić ich źródła botanicznego.