

JOANNA KISAŁA, MAŁGORZATA DŻUGAN

Katedra Chemii i Toksykologii Żywności, Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego
e-mail: jkisala@univ.rzeszow.pl, mdzugan@univ.rzeszow.pl

WPLYW STANU ŚRODOWISKA I SPOSOBU UTRZYMANIA PSZCZÓŁ NA JAKOŚĆ MIODU

Celem pracy jest przedstawienie możliwości wykorzystania pszczoł jako bioindykatorów skażenia środowiskowego. Do substancji, które potencjalnie można by kontrolować w środowisku w oparciu o produkty pszczele zalicza się metale ciężkie, pestycydy i substancje radioaktywne. Miód jest generalnie uważany za produkt naturalny i zdrowy. Enzymy występujące w miodzie są głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za aktywność antibakteryjną większości miodów. Pozostałości antybiotyków i sulfonamidów, używanych w pszczelarstwie jako środek zapobiegawczy lub leczniczy do ochrony pasiek, obniżają jakość miodu.

Słowa kluczowe: miód, metale ciężkie, antybiotyki, pestycydy

I. WSTĘP

Skażenie środowiska spowodowane przez przemysł, transport, chemizację rolnictwa stale wzrasta. Ważną cechą rolnictwa zrównoważonego, rozpatrywanego na poziomie kraju, jest dążenie do ograniczania lub eliminacji zagrożeń dla środowiska naturalnego. Z reprezentatywnych dla kraju badań IUNG wynika, że tylko 0,4% gleb Polski powinno być wyłączonych z produkcji żywności ze względu na skażenie metalami ciężkimi [19]. Nie oznacza to jednak, że problem można bagatelizować, zwłaszcza, że szereg zagrożeń może mieć charakter lokalny. Aby więc realizować ideę rozwoju zrównoważonego w skali kraju trzeba rozpoznać, aktualne i przyszłe źródła zagrożeń i podejmować działania zapobiegawcze lub też zapewniające rekultywację terenów skażonych w wyniku działalności rolniczej, przemysłowej, komunalnej itp.

W tym aspekcie bardzo istotna jest systematycznie powtarzająca się kontrola środowiska (monitoring środowiska). W celu określenia poziomu skażenia środowiska konieczne jest przeprowadzenie analizy chemicznej pobranych próbek środowiskowych (próbki wody, gleby, produktów rolnych). Miód jest produktem rolnym, którego czystość jest stale monitorowana z uwagi na jego prozdrowotne właściwości. Badania różnych autorów wykazały, że miód może być szczególnie przydatny do monitoringu stanu środowiska [11,22].

II. ŚRODOWISKOWE SKAŻENIA MIODU

Metale ciężkie

Zwiększający się z każdym rokiem transport samochodowy, wzrastające zużycie paliw płynnych i stałych, a także przedostawanie się do gleby odpadów przemysłowych

* Pracę recenzowała: prof. dr hab. Maria Rościszowska, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

i komunalnych powoduje gromadzenie się metali ciężkich w roślinach i zwierzętach [7,13,31]. Poziom metali ciężkich w roślinach jest skorelowany z ich zawartością w glebie, wodzie i powietrzu. Stąd pszczoły, oblatując rośliny entomofilne, wraz z nektarem, pyłkiem i wodą znoszą różne ksenobiotyki do ula [27,28]. Część z nich pozostaje w organizmie pszczoł, a pozostałe dostają się do produktów pszczelich [3,15,24]. Zawartość metali w organizmach pszczoł badana jest niezwykle rzadko, najczęściej z uwagi na znaczenie w dietetyce człowieka i profilaktyce bada się produkty pszczele (miód, propolis, mleczko pszczele). Zawartość metali ciężkich w miodzie zależy w dużym stopniu od odmiany miodu. Badania wykazały, że miód spadziowy odznacza się większą od miodu nektarowego, możliwością gromadzenia pyłów i zanieczyszczeń [1,33].

Pszczoły są bardzo dobrym bioindykatorem zawartości metali ciężkich w środowisku. Ze względu na stosunkowo mały zasięg penetracji tych owadów (2-3 km) zawartość metali ciężkich w organizmach pszczoł i produktach pszczelarskich świadczy o lokalnym skażeniu najbliższego otoczenia [2]. Generalnie, miód pochodzący z terenów uprzemysłowionych wykazuje wyższą koncentrację metali ciężkich, głównie Pb i Cd, podobnie jak miód pozyskany z pasiek usytuowanych obok głównych dróg [1,4,10]. Dobrzański i wsp. [8] wykazali w miodach z pasiek zlokalizowanych w rejonie przemysłu miedziowego przekroczenia zawartości Pb w 75% przebadanych prób, nie zanotowali natomiast podwyższonych zawartości Cd. Badania przeprowadzone w roku następnym [26] wykazały podwyższone zawartości Pb oraz Cd, co wskazuje na zmienność emisji skażeń uwarunkowaną czynnikami klimatycznym.

Podstawowy produkt pszczele, jakim jest miód, może zawierać bardzo zróżnicowane zawartości metali toksycznych w zależności od jego pochodzenia i gatunku. Najwyższe dopuszczalne stężenia określa PN 88/A-77626, wg której zawartości metali ciężkich kształtują się następująco: Pb <0.259; Zn 3.4-47.4; Cu < 1.08; Cd < 0.02; Hg <0.011 mg/kg [25]. W myśl zaleceń Komitetu Ekspertów FAO /WHO ds. żywności (JECFA), przekroczenie norm zawartości metali ciężkich w surowcach i produktach pochodzenia zwierzęcego nie dyskwalifikuje ich pod względem przydatności w żywieniu człowieka, pod warunkiem zachowanie wskaźników dziennego pobrania tych metali z pokarmem [2].

Środki ochrony roślin

Środowisko przyrodnicze jest także skażane przez postępującą chemizację rolnictwa. Stosowane w rolnictwie środki ochrony roślin (szczególnie w okresie wzmoczonych zabiegów agrotechnicznych wiosną i latem) mogą być przyczyną nie tylko masowych zatruc pszczoł, ale również przedostawać się do produktów pszczelich. Miód może kumulować pewne ilości środków chemicznych, które w drastycznych warunkach mogą osiągać w nim nawet znaczną koncentrację [3].

W miodach hiszpańskich identyfikowano metodą chromatografii gazowo-cieczowej węglowodory fosforoorganiczne. Wykazano, że 25-50% próbek miodu zawierało pozostałości pestycydów fosforoorganicznych [11]. Badania przeprowadzone przez Driss'a i wsp. [9] wykazały, że z 28 próbek miodu z różnych krajów (Tunezji, Wenezueli, Rosji, Kanady, Włoch, Francji, Egiptu, Madagaskaru i Chin) 24 zawierało pp'-DDE, a jego średnia zawartość wynosiła 0,58 µg/kg. Największe stężenie pestycydu było w miodach pochodzących z krajów rozwijających się. Wykazano, że skażenie miodów polskich chlorowanymi węglowodorami jest związane z okresem intensywnego stosowania pestycydów zawierających DDT i jego pochodne w latach sześćdziesiątych [32].

Kubik i wsp. [21] określili stopień zanieczyszczenia miodu pozyskanego na plantacji malin, na której zastosowano w okresie kwitnienia preparaty: SUMILEX-50WP (substancja aktywna -

procymidon) i EUPAREN (substancja aktywna – dichlorofluanid). Zawartość obu środków w miodzie po 1 miesiącu od zastosowania wynosiła od 0,01-0,04 mg/kg. Cytowane badania świadczą o tym, że miód może być zanieczyszczony związkami pochodzącymi z preparatów chemicznych stosowanych w rolnictwie, pomimo że przy dużym stężeniu środka trującego pszczoły giną [17].

Skażenie pierwiastkami promieniotwórczymi

Środowisko, w którym żyjemy zawiera liczne, naturalne pierwiastki promieniotwórcze rozproszone w glebie, wodzie, powietrzu, a także sztuczne, przedostające się do otoczenia człowieka w wyniku postępującego rozwoju energetyki jądrowej, działalności przemysłowej, prób nuklearnych i awarii radiacyjnych. Miód pszczeli jako jeden z naturalnych składników naszego pożywienia, prócz cennych substancji odżywczych zawiera również pewne ilości radionuklidów zarówno naturalnie występujących (^{40}K) jak i sztucznych będących zanieczyszczeniem miodu [6,16].

Po wypadku w elektrowni jądrowej w Czarnobylu w kwietniu 1986, podjęto badania, które miały na celu określenie poziomu pierwiastków promieniotwórczych w miodach i innych produktach pszczelich pozyskiwanych w sezonie pszczelarskim 1986 r. i późniejszych. Wykazano wzrost radioaktywności w miodach polskich pozyskanych wiosną i latem 1986 roku. Poziom radioaktywności zależał od miejsca pobrania prób, wyraźnie wyższą radioaktywność wykazywały próbki pochodzące z północno-wschodnich rejonów Polski [30].

Jak wynika z przedstawionych powyżej badań miód pszczeli (zwłaszcza spadziowy) kumuluje, nawet duże ilości pierwiastków radioaktywnych. Stąd potrzeba stałej kontroli poziomu tychże radionuklidów w miodzie pszczelim. Badania z zakresu występowania w miodzie radionuklidów przeprowadzone na terenie Włoch potwierdzają możliwość wykorzystania miodu do sporządzenia mapy skażenia radioaktywnego regionu [12].

III. POZOSTAŁOŚCI CHEMICZNYCH ŚRODKÓW LECZNICZYCH STOSOWANYCH DO LECZENIA PSZCZÓŁ

Stosowane od kilkunastu lat środki lecznicze do zwalczania warrozy (sulfonamidy) i innych bakteryjnych chorób pszczoł (antybiotyki) w coraz większym stopniu zagrażają jakości pozyskiwanych produktów pszczelich. Sytuację pogarsza fakt, że jeszcze często stosowane są środki wytwarzane domowym sposobem, a dawki użytych tam substancji czynnych są niejednokrotnie przekroczone [5].

Pszczoły są zwierzętami produkującymi żywność i dlatego przeznaczone dla nich leki muszą spełniać ostre kryteria w zakresie bezpieczeństwa dla konsumenta. Zgodnie z Rozporządzeniem Rady 2377/90/EEC, jeżeli lek przeznaczony dla zwierząt produkujących żywność zawiera substancje farmakologicznie czynne nie wymienione w załącznikach I-III tego rozporządzenia (określające bezpieczne dla konsumenta poziomy pozostałości), bądź zawiera substancje wyszczególnione w załączniku IV (niebezpieczne, niedozwolone), nie może być dopuszczony do obrotu. Obecnie w załączniku IV znajduje się dziesięć pozycji, wśród których jest chloramfenikol, metronidazol i nitrofurany [29].

Naukowcy stale pracują nad doskonaleniem metod analitycznych do kontroli pozostałości antybiotyków w miodzie [20]. Właściwe stosowanie antybiotyków w celach leczniczych, a nie profilaktycznych, nie stwarza ryzyka zanieczyszczenia miodu, jednak całkowite zrezygnowanie ze stosowania chemicznych środków w chwili obecnej jest raczej niemożliwe. Mając na uwadze produkcję miodu wysokiej jakości, nie rezygnując z chemicznych zabiegów stosowanych w zwalczaniu warrozy, należy poszukiwać nowych metod gospodarki pasiecznej [20].

IV. POCHODZENIE MIODU A AKTYWNOŚĆ ANTYBAKTERYJNA

Jedną z cennych właściwości miodu jest jego działanie na formy wegetatywne bakterii, w tym chorobotwórczych dla człowieka, zarodniki grzybów pleśniowych i pierwotniaki patogenne. Szczególną wrażliwością na antybakteryjne działanie miodu charakteryzuje się gronkowiec złocisty (*Staphylococcus aureus*). Aktywność antybiotyczną miodu określa się za pomocą wartości inhibinowej, wyrażonej liczbami od 0 do 5. Wysoką aktywnością antybiotyczną (wartości inhibinowe 4 i 5) charakteryzują się miody spadziowe ze spadzi iglastej, miody nektarowo-spadziowe, a także niektóre miody odmianowe, na przykład gryczany i lipowy [18].

Na aktywność antybiotyczną miodu składają się następujące czynniki:

- *fizykochemiczne*: wysokie ciśnienie osmotyczne, spowodowane dużym stężeniem cukrów (średnio 77%) oraz kwaśny odczyn środowiska, wywołany obecnością kwasów organicznych (średnie pH = 4,1), w tych warunkach rozwój bakterii i drożdży osmofilnych jest całkowicie zahamowany.

- *chemiczne*: występowanie enzymów (oksydaza glukozy, lizozym) lub innych substancji chemicznych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym [3,18].

Enzymy wprowadzane są do miodu przez pszczoły wraz z wydzieliną gruczołów gardzielowych i ślinowych. Działają bakteriobójczo wg różnych mechanizmów. Oksydaza glukozy powoduje powstawanie z glukozy nadtlenu wodoru, który odznacza się silnym działaniem antybiotycznym, reakcja ulega wielokrotnemu (6-220 razy) przyspieszeniu podczas rozcieńczania miodu [18]. Natomiast lizozym w wyniku działania enzymatycznego rozpuszcza ściany komórkowe bakterii Gram-dodatnich, w stosunku do bakterii Gram-ujemnych działanie enzymu jest słabsze [14]. Ze względu na wysoką termostabilność i szerokie optimum pH działania, oznaczanie zawartości lizozymu w miodach różnego pochodzenia pozwala na określenie stopnia ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej [14].

Lizozym, poprzez właściwości antybiotyczne, hamuje rozwój bakterii, grzybów i pierwotniaków, a tym samym chroni miód przed rozwojem drobnoustrojów. U pszczoł - producentek miodu, i u człowieka - potencjalnego odbiorcy tego produktu, lizozym spełnia funkcję czynnika odporności nieswoistej, który podwyższa odporność na zakażenia [14,18].

Wśród innych substancji antybiotycznych miodu, ściśle związanych z środowiskiem otaczającym pasiekę, pochodzących z nektaru roślin olejkowych i spadzi drzew iglastych wymienić należy tymol, eukaliptol, mentol, pinen i kamfen, poza tym związki flawonoidowe (kempferol, kwercetyna, apigenina), garbniki katechinowe, kwas benzoesowy [18]. Występujący w nowozelandzkich miodach Manuka (*Leptospermum scoparium*) aktywny antybakteryjny składnik- metyloglioksal, odpowiada za lecznicze właściwości tych miodów. Ostatnie badania [27] wykazały, że stężenie metyloglioksalu w miodach Manuka wynosi od 38 do 761 mg/kg, podczas gdy średnio dla miodu różnego pochodzenia osiąga wartość 3.1 mg/kg. Odkrycie metyloglioksalu w miodzie z Manuka, pozwoliło wyjaśnić wysoką skuteczność miodów Manuka w leczeniu ran a nawet nowotworów [23].

V. PODSUMOWANIE

Pszczoły miodne mogą być wykorzystane do monitorowania stanu środowiska. Analizując produkty pszczele można określić poziom zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, pestycydami i substancjami radioaktywnymi. Tym, co czyni je atrakcyjnymi do wykorzystania jako bio-monitor jest: a) występowanie tego samego gatunku w Europie, Rosji, Bliskim Wschodzie i Afryce, b) penetrowanie przez robotnice ograniczonego obszaru (ok. 2-3 km od pasieki), c) bliski kontakt pszczoł z otaczającym środowiskiem, d) czułość pszczoł na substancje toksyczne oraz przechodzenie zanieczyszczeń środowiskowych do produktów pszczelich.

VI. LITERATURA

1. Accorti M., Guarcini R., Modi G., Presano Oddo L.: Urban pollution and honey bee. *Apicultura*. 6. s. 43-55. 1990.
2. Bodak E., Dobrzański Z.: Ekotoksykologiczne problemy chowu zwierząt w rejonach skażeń metalami ciężkimi. *Cuprum*, Wrocław-Rudna. s. 78-79. 1997.
3. Bornus L.: Miód pszczeli - od producenta do konsumenta. *PWRiL Poznań*. 1986.
4. Bornus L.: Poisoning of honey bees by lead in the industrial area. XXVI-th International Apicultural Congress of Apimondia. Grenoble-France. September 8-14. s. 410-411. 1975.
5. Cichocki J.: Warroza wciąż groźna. *Pszczelarz Polski*. 2. s. 13-14. 1996.
6. Djuric G., Popovic D., Popescovic D., Petrovic B.: The level of natural and fallat radionuclides in honey. *Acta Veterinaria*. 38 (5/6). s. 293-298. 1988.
7. Dobrzański Z., Kołacz R., Bodak E.: Metale ciężkie w środowisku zwierząt. *Medycyna Wet.* 52. s. 570-574. 1996.
8. Dobrzański Z., Roman A., Górecka H., Kołacz R.: Zawartość pierwiastków szkodliwych oraz makro- i mikroelementów w miodach pszczelich z rejonu skażeń przemysłowych. *Bromat.* 27(2). s. 157-160. 1994.
9. Driss M.R., Zafzauf M., Sabbah S., Bouguerra M.L.: Simplified procedure for organochlorine pesticides residue analysis in honey. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 57(1). s. 63-71. 1994.
10. Gajewska R., Nabrzyski M., Gajek O.: Zawartość metali śladowych w miodzie pszczelim. *Bromat. Chem. Toksykol.* 17(3). s. 259-260. 1984.
11. Garcia J. R., Rodriguez R. I., Crescente R. P., Garcia J. B., Garcia Martin S., Latorre C. H.: Preliminary Chemometric Study on the Use of Honey as an Environmental Marker in Galicia (Northwestern Spain). *J. Agric. Food Chem.* s. 7206-7212. 2006.
12. Giovani C., Padowani R., Godeassi M., Frilli F., Barbattini R., Greatti M.: Radiocesio nei mieli millefiori e di del Friuli-Venezia Giulia. *Apicoltore Moderno*. 86 (2). s. 59-66. 1995.
13. Górka A., Litwińczuk Z.: Występowanie ołowiu, kadmu oraz substancji hamujących w mleku z woj. siedleckiego. *Medycyna Wet.* 52. s. 591-592. 1996.
14. Holderna-Kędzia E., Kędzia B.: Wpływ lizozymu na antybiotyczne działanie miodu. *Pszczelarstwo*. 5. 2004.
15. Jabłoński H., Kotowski Z., Marcinkowski J., Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T.: Zawartość metali ciężkich (Pb, Cd i Cu) w nektarze, miodzie i pyłku pochodzącym z roślin rosnących przy szlakach komunikacyjnych. *Pszczelnictwo Zesz. Nauk*. 39. s. 129-144. 1995.
16. Jednoróg S., Mazur G.: Promieniotwórczość miodów pszczelich. *Medycyna Wet.* 47(6). s. 282. 1991.
17. Jędruszek A.: Pszczoły i produkty pszczele jako wskaźniki zanieczyszczenia środowiska naturalnego. *Medycyna Wet.* 43(6). s. 352-356. 1987.
18. Kędzia B., Holderna-Kędzia E.: Leczenie miodem. *Polski Związek Pszczelarstwa*. Warszawa 1998.
19. Krasowicz S.: Relacje człowiek-środowisko w aspekcie zrównoważonego rozwoju. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. 1.s. 21-27. 2008.
20. Krzyżańska K.: W sprawie leków dla pszczół. *Pszczelarstwo*. 6. 2006.
21. Kubik M., Pidek A., Nowacki J., Warakomska Z., Michalczyk L., Goszczyński W.: Pesticide residues in pollen and bee-honey collected from strawberry plantation protected fungicides Sumilex and Euparen. *Fruit Sc. Rep.* 19(2). s. 63-72. 1992.

22. Leita L., Muhlbachova G., Cresco S., Barbattini R., Monoli C.: Investigation of the use of honey bees and honey bee product to assess heavy metals contamination. *Environmental monitoring and Assessment*. 43. s. 1. 1996.
23. Mavric E., Wittmann S., Barth G., Henle T.: Identification and quantification of methylglyoxal as the dominant antibacterial constituent of Manuka (*Leptospermum scoparium*) honeys from New Zealand. *Molecular Nutrition and Food Research*. 52(4). s. 483-489. 2008.
24. Mihaljev Z., Živkov-Balos M., Ilas S.: Rezultati merenja teskih metala i ostali mikro- i makroelemenata u medu. *Veterinarski Glasnik*. 55. s. 167-172. 2001.
25. PN-88/A-77626 "Miód pszczeli".
26. Roman A., Górecka H., Zarycz A.: Ocena zawartości metali toksycznych w miodach wielokwiatowych z rejonu oddziaływania przemysłu miedziowego. *Mat. Między. Konf. Perspektywy hodowli zwierząt w Polsce*. Wrocław. T.I. s. 273-276. 1995.
27. Rostowski J., Omieljańczuk N., Borawska M.: Lead content of natural bees honey. *Bromatol. Chemia Toksykol.* 25. s. 391-392. 1992.
28. Rowarth J. S.: Lead concentration in some New Zealand honeys. *J. Apicult. Res.* 29. s. 177-180. 1990.
29. Rozporządzenie Rady (EWG) NR 2377/90 z dnia 26 czerwca 1990 r. ustanawiające wspólnotową procedurę dla określania maksymalnego limitu pozostałości weterynaryjnych produktów leczniczych w środkach spożywczych pochodzenia zwierzęcego.
30. Skiba T., Ignaciuk K., Skowronek W., Muszyńska J.: Radioaktywne skażenie produktów pszczelich zebranych na terenie Polski w 1986 r. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 31. s. 91-105. 1987.
31. Szkoda J.: Pierwiastki toksyczne w tkankach zwierząt i żywności pochodzenia zwierzęcego. *Magazyn Wet.* 11. s. 36-37. 2002.
32. Wilde J., Krukowski R., Smoczyński S., Bobrzecki J.: Wpływ ochrony chemicznej bobiku na śmiertelność pszczół i zawartość pestycydów w miodzie i pyłku. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 39(2). s. 97-107. 1995.
33. Zalewski W., Syrocka K., Oprządek K., Lipińska J.: Analysis of heavy elements in bee products collected in Poland. *The XXXI-st International Apicultural Congress of Apimondia*. Warsaw. s. 454-456. 1987.

ENVIRONMENTAL INFLUENCE AND BEEKEEPING TECHNIQUES ON THE QUALITY OF HONEY

Summary

The aim of this paper is to briefly review the ability to use honeybees as an environmental pollution bioindicator. Substances, which potentially could be monitored in the environment by honeybees' products, include heavy metals, pesticides, and radioactive substances. Honey is generally considered as a natural and healthy product. Honey enzymes are the main agents responsible for antibacterial activity in most honey. The quality of honey is decreased by residues of antibiotic and sulphonamides, used in bee-keeping as preventive of therapeutic treatment to protect the apiary.

Key words: honey, heavy metals, antibiotics, pesticides