

УДК 550.47:638.162

ПОЧВЕННО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МЁДА

Кайгородов Р.В., Кулешова Т.С.

Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, e-mail: r.kaigorodov@yandex.ru

Исследования направлены на выявление закономерностей миграции минеральных элементов в медоносных ландшафтах. Методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП ОЭС) изучено содержание микроэлементов в мёдах природных и антропогенных геохимических аномалий отрицательного и положительного характера. По данным многолетних исследований рассчитано фоновое содержание некоторых элементов (Co, Cu, Ni, Zn, Pb) в мёдах Пермского края (Россия) и федеральной земли Нижняя Саксония (Германия). По данным факторного анализа выявлено влияние биогеохимических особенностей территории и физико-химических свойств почвенного покрова на формирование минерального состава мёдов. Минеральный состав мёда является важным экологическим фактором, являясь источником макро- и микроэлементов в питании медоносных пчёл. Минеральный состав мёда может использоваться для определения географического происхождения мёда, оценки его натуральности, безопасности, а также для выявления фальсификаций.

Ключевые слова: медоносный ландшафт, минеральный состав мёда, геохимические аномалии, ботаническое происхождение мёда

SOIL-GEOCHEMICAL FACTORS OF FORMATION MINERAL CONTENT OF HONEY

Kaygorodov R.V., Kuleshova T.S.

Institute of natural science of Perm state university, Perm, e-mail: r.kaigorodov@yandex.ru

The migration of mineral elements in melliferous landscapes was investigated. Content of mineral element in honeys of natural and anthropogenic geochemical anomalies with positive and negative character was studied. Trace elements measurements were performed using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). According to long-term researches the background content of some trace elements (Co, Cu, Ni, Zn, Pb) in 45 samples of honey from Perm Region (Russia) and in 40 samples of honey from Lower Saxony (Germany) is calculated. According to the factorial analysis influence of biogeochemical features of the territory on formation mineral composition of honey is revealed. Influence of a floral origin on accumulation of trace elements Co, Cu, Ni, Zn, Pb in honey is not established. The mineral content of honey is an important ecological factor, being a source macro- and trace elements for honey bees. The trace elements content in honey can be used for definition of geographical origin of honey, environmental exposition of honey plant sources, assessment of naturalness of honey, safety and for identification of falsifications.

Keywords: melliferous landscape, mineral content of honey, geochemical anomalies, botanical origin of honey

Минеральный состав мёда изучается главным образом для контроля над содержанием токсичных элементов (As, Cd, Hg, Pb), необходимым для обеспечения безопасности потребителей при использовании мёда в пищу.

Формирование минерального состава мёда во многом определяется природно-климатическими, геоботаническими и антропогенными факторами, действующими в медоносном ландшафте. Продукты пчеловодства являются компонентами пищевой цепи медоносных пчёл, и в их составе могут определенным образом отражаться биогеохимические особенности территории медосбора. Фундаментальных исследований геохимии медоносных ландшафтов в настоящее время практически не ведётся. Изучение минерального состава мёда в связи с другими компонентами ландшафта, такими как подстилающие породы, почва и медоносные растения, может дать глубокое представление о процессах миграции

химических элементов в природных и природно-антропогенных ландшафтах и о биогеохимических факторах формирования свойств продуктов пчеловодства.

Взаимосвязь геохимических особенностей территории медосбора и минерального состава мёда в настоящее время практически не изучена.

Цель наших исследований – установить особенности накопления некоторых микроэлементов и тяжелых металлов (Cu, Co, Ni, Pb, Zn) в мёдах, собранных в ландшафтах с разной геохимической обстановкой, и выявить факторы формирования минерального состава мёдов.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания № 2014/153.

Материал и методы исследования

Было исследовано содержание элементов Cu, Co, Ni, Pb, Zn в мёдах, полученных на территориях

с повышенным геохимическим фоном (Пермский край, Россия) и с пониженным геохимическим фоном (Нижняя Саксония, Германия).

В пределах исследуемых регионов отбор и исследование проб проводились с 2006 по 2012 гг. в экосистемах с разным уровнем антропогенной нагрузки: особо охраняемые природные территории, естественные территории, сельскохозяйственные ландшафты, урбанизированные территории. В Пермском крае за период исследований собрано и проанализировано 45 образцов мёда, отобранных на территории городов Пермь, Чайковский, Чернушка, в районе ст. Ферма (Пермский район), в заказнике «Предуралье», в муниципальных районах Пермского края (Большесосновский, Кунгурский, Октябрьский) на естественных участках и на территориях природных геохимических аномалий.

На территории Нижней Саксонии отобраны 40 проб мёда: г. Люнебург, ООПТ «Люнебургская пустошь», памятник природы «Маасский липовый лес», пасаки естественных и сельскохозяйственных территорий.

Ландшафты ООПТ «Люнебургская пустошь» характеризуются специфическими биогеохимическими условиями. Уникальные экосистемы ООПТ «Люнебургская пустошь» обладают крайне низким содержанием гумуса, макроэлементов, высокой кислотностью почвы (рН 3–3,5) и повышенной подвижностью микроэлементов. Доминирующим видом растений здесь выступает вереск обыкновенный (*Calluna vulgaris* (L.) Hull), образующий специфические растительные сообщества, именуемые вересковые пустоши [4].

Качество и натуральность образцов мёда подтверждали по уровню ферментативной активности (диастазное число) стандартным методом Шаде.

Данные по ботаническому происхождению мёда предоставлены аккредитованной испытательной лабораторией ООО «Центр исследований и сертификации «Федерал» (г. Пермь). Ботаническое происхождение мёда определялось согласно ГОСТ Р 52940-2008 «Мёд. Метод определения частоты встречаемости пыльцевых зёрен».

Содержание минеральных элементов в мёде определяли после микроволнового разложения методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) на приборе Perkin Elmer 3300 RL и Perkin Elmer 7000 DV на базе Института экологической химии университета Leuphana (г. Люнебург, Германия) и в лаборатории экотоксикологии Учреждения РАН «Тобольская биостанция» (г. Тобольск, Россия).

Статистическую обработку данных проводили в программах Sigma Plot 11.0 и Statistika v. 10 с использованием методов описательной статистики, дисперсионного и факторного анализов.

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно данным многолетних ландшафтно-геохимических исследований [1, 2] на территории Пермского края выделена 21 комплексная эколого-геохимическая аномалия с превышением кларков, ПДК и ОДК в верхнем горизонте почвы и снежном покрове по 20 элементам (As, Ba, Be,

Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr). Большинство аномалий носят природный характер и формируются под действием структурно-тектонических, неотектонических, физико-географических, физико-химических и других естественных причин. Некоторые геохимические аномалии Пермского края носят локальный техногенный и природно-техногенный характер и приурочены к населенным пунктам, автомобильным и железным дорогам, промышленным и другим антропогенным объектам [2].

В Европе и в частности в северной части Германии, где проводились наши исследования, в медоносных ландшафтах складывается совершенно иная ландшафтно-геохимическая обстановка. Исследуемые территории Нижней Саксонии характеризуются низкими (ниже кларков литосферы) концентрациями микроэлементов (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Tl, V, W, Zn, U) в верхних горизонтах почвы.

Лишь в локальных областях Европы (1–4% территории Европы) имеются положительные геохимические аномалии, связанные с горнорудными районами, с урановыми месторождениями, с карбонатными почвообразующими породами, с воздействием сельскохозяйственных удобрений и урбанизированными ландшафтами [5].

Минеральный состав мёда формируется при участии целого ряда факторов. Главными источниками минеральных элементов в мёде служат нектар и пыльца медоносных растений. Определенное влияние на содержание минеральных элементов в мёде оказывает его ботаническое происхождение. В некоторых работах [3] установлено, что микроэлементы Ni, Fe, Mn могут служить маркерами ботанического происхождения мёда и использоваться для его классификации. Отмечается, что падевые мёды отличаются от цветочных мёдов более высоким содержанием минеральных элементов.

Микроэлементы могут поступать непосредственно в мёд или через отдельные компоненты медоносных ландшафтов из антропогенных источников загрязнения путём атмосферного переноса [3]. Часть металлов поступает в продукты пчеловодства из пчеловодческого инвентаря и при использовании ветеринарных препаратов для лечения пчёл.

Многие минеральные элементы в медоносных ландшафтах являются компонентами горных пород и почвенных минералов. При выветривании и дальнейшей биогеохимической миграции микроэлементы могут поступать в пищевую цепь медоносных пчёл и продукты пчеловодства.

Данные по содержанию микроэлементов в мёдах Пермского края и Нижней Саксонии приведены в табл. 1.

Полученные данные подчинялись нормальному распределению, достоверность результатов подтверждена по критерию

Стьюдента (в таблице не приводится) на 95 % уровне вероятности. Достоверность различий в содержании элементов в мёдах Пермского края и Нижней Саксонии подтверждали по критерию Фишера (F) и по наименьшей существенной разности (НСР).

Таблица 1

Содержание микроэлементов в мёдах Пермского края и Нижней Саксонии, мг/кг

Территория (ботаническое происхождение)	n	Элемент				
		Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Пермский край (липа, клевер)	45	0,31 ± 0,08	1,52 ± 0,86	0,61 ± 0,20	1,74 ± 0,78	1,55 ± 1,14
Нижняя Саксония (липа, вереск)	40	0,25 ± 0,09	0,89 ± 0,46	0,57 ± 0,15	0,39 ± 0,03	0,89 ± 0,59
Статистические параметры	F _{оп}	6,74	12,61	0,03	85,14	6,36
	F _{ст}	2,45	4,45	2,35	4,56	3,18
	НСР	0,05	0,41	–	0,30	0,52

Средние значения, полученные для элементов, можно рассматривать в качестве фоновых, поскольку точки отбора проб охватывают большую часть исследуемых регионов и включают в себя участки с разной экологической и геохимической обстановкой. Как видно из таблицы 1, фоновое содержание микроэлементов в мёдах Пермского края достоверно выше, чем в мёдах из Нижней Саксонии. Исключение составляет Ni, содержание которого в мёдах изученных территорий существенных различий не проявляет.

В наших исследованиях мёды относились к следующим монофлорным сортам: липовый, клеверный и вересковый. Содержание металлов в мёдах разного ботанического происхождения, но полученных на одних территориях сбора, достоверных различий не показало. Таким образом, ботаническое происхождение мёда существенного влияния на содержание Cu, Co, Ni, Pb, Zn не оказало.

Содержание Pb в мёде согласно гигиеническим требованиям нормативных документов не должно превышать 5 мг/кг. В исследованных образцах мёда превышения допустимого содержания не установлено. Повышенное относительно фоновых значений содержание свинца отмечено в мёдах антропогенных и естественных геохимических аномалий Пермского края.

Для выявления закономерностей формирования минерального состава мёдов в исследованных ландшафтах был проведен факторный анализ данных по содержанию минеральных элементов в мёдах. Было установлено влияние двух факторов на содержание микроэлементов и тяжелых металлов в мёдах (табл. 2).

Таблица 2

Результаты факторного анализа данных по содержанию микроэлементов в мёдах Пермского края и Нижней Саксонии

Элемент	«Фактор 1»	«Фактор 2»
Co	0,87	0,17
Cu	0,86	0,34
Ni	0,42	0,74
Pb	0,76	0,49
Zn	0,26	0,70

«Фактор 1» достоверно влияет на накопление в мёдах элементов Co, Cu, Pb и не существенен для Ni и Zn. Сравнительный анализ данных по характеру содержания металлов Co, Cu, Pb в мёдах отдельных территорий позволил идентифицировать «Фактор 1» как влияние геохимических условий территорий медосбора. В мёдах Пермского края повышенное содержание Co, Cu, Pb установлено на территориях естественных геохимических аномалий (Осинский и Большесосновский районы) и в урбанизированных экосистемах (г. Пермь и прилегающие территории, г. Чернушка).

«Фактор 2» оказывает влияние на содержание Ni и Zn в мёде и слабо воздействует на миграцию Co, Cu, Pb в системе «ландшафт – мёд». В качестве «Фактора 2» мы рассматриваем физико-химические особенности почвенного покрова медосборных ландшафтов. Повышенное содержание Zn и Ni установлено в вересковых мёдах ООПТ Нижней Саксонии «Люнебургская пустошь» и липовых мёдах с территории памятника природы «Маасский липовый

лес», ландшафты которых характеризуются высокой кислотностью почв (рН ниже 5), легким гранулометрическим составом и повышенной подвижностью микроэлементов. Содержание Zn и Ni в медах антропогенных участков Нижней Саксонии было ниже, чем на территориях с повышенной кислотностью почв.

Геохимические условия и физико-химические факторы медоносных ландшафтов существенным образом влияют на минеральный состав медов, что может быть использовано для диагностики географического происхождения медов, диагностики качества и безопасности мёда.

Выводы

1. Геохимические условия территорий медосбора, оказывая влияние на химический состав компонентов медоносных ландшафтов, отражаются на минеральном составе медов.

2. Фоновое содержание микроэлементов Cu, Co, Ni, Pb, Zn в медах положительных геохимических аномалий Пермского края достоверно выше, чем в медах с территории отрицательных геохимических аномалий земли Нижняя Саксония (Германия).

3. Физико-химические свойства почвенного покрова в медосборных ландшафтах, оказывая влияние на подвижность элементов, являются одним из ведущих факторов формирования минерального состава мёда.

4. Ботаническое происхождение мёда не оказало существенного влияния на содержание в мёде элементов Cu, Co, Ni, Pb, Zn.

5. Минеральный состав мёда наряду со стандартными показателями может служить критерием натуральности и безопасности мёда и использоваться в определении его географического происхождения.

Список литературы

1. Ибламинов Р.Г. Экологическая геохимия Пермского края – становление и перспективы // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. – Пермь, 2007. – Вып. 10 – С. 306 – 313.
2. Копылов И.С. Особенности геохимических полей и литогеохимические аномальные зоны Западного Урала и Приуралья // Вестн. Перм. ун-та. Геология. – 2011. – Вып. 1 (10). – С. 26–37.
3. Bogdanov S., Haldimann M., Luginbühl W., Gallmann P. Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects // Journal of Apicultural Research and Bee World. – 2007, Vol. 46(4). – P. 269–275.
4. Herrmann, M., Pust, J. & Pott, R. Leaching of nitrate and ammonium in heathland and forest ecosystems in northwest Germany // Plant and Soil. – 2005. – Vol. 273. – P. 129–137.
5. Ziegler P.A. Geological atlas of Western and Central Europe. Schell International Petroleum Maatschappij B.V., Netherlands. – 1990. – 239 p.

References

1. Iblaminov R.G. *Problemy mineralogenii, petrografii i metallogenii*, Perm, 2008, no, 10, pp. 306–313.
2. Kopylov I.S. *Vestnik Permskogo Universiteta, Geologiya*, 2011, Vol. 1(10), pp. 26–37.
3. Bogdanov S., Haldimann M., Luginbühl W., Gallmann P. Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects // Journal of Apicultural Research and Bee World. 2007, 46(4). pp. 269–275.
4. Herrmann M., Pust, J. & Pott, R. Leaching of nitrate and ammonium in heathland and forest ecosystems in northwest Germany // Plant and Soil. 2005. Vol. 273. pp. 129–137.
5. Ziegler P.A. Geological atlas of Western and Central Europe. Schell International Petroleum Maatschappij B.V., Netherlands. 1990. 239 p.

Рецензенты:

Боронникова С.В., д.б.н., профессор, заведующая кафедрой ботаники и генетики растений, ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь;

Ерёмченко О.З., д.б.н., профессор, заведующая кафедрой физиологии растений и микроорганизмов, ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 26.11.2014.