

MIGRACE MIKRO-, MAKROELEMENTŮ A TĚŽKÝCH KOVŮ V TROFICKÉM ŘETĚZCI VČEL

NICOLAE G. EREMI^a, OLGA COȘELEVA^a, VITALIU JEREĞHI^a, NATALIA SUCMAN^b, TATIANA MARDARI^a, IVAN CATARAGA^a a FLIUR Z. MACAEV^b

^a Katedra potravin a výživy, Fakulta potravinářské technologie, Technická univerzita Moldávie, 9/9 Studentilor, blok 5, MD-2004 Kišinev, Moldávie, ^b Laboratoř organické syntézy, Chemický ústav, Moldavská státní univerzita, Academiei 3, MD-2028 Kišinev, Moldávie
fliur.macaev@sti.usm.md

Došlo 7.5.24, přijato 24.9.24.

Tato studie zkoumá migraci mikroprvků (železo, zinek, měď, mangan), makroprvků (vápník, draslík, hořčík, sodík, fosforečnany) a těžkých kovů (kadmium, olovo, nikl, chrom) trofickým řetězcem z půdy do medonosné rostliny, včely a jejich produktů (med, propolis, který ovšem není jen z medonosných rostlin, ale zejména ze stromů) v různých půdně-klimatických zónách Moldavské republiky v letech 2020–2023 za použití standardizovaných analytických metod. Zjištění zdůrazňují selektivní vzory migrace a bioakumulace, které jsou klíčové pro pochopení distribuce prvků v ekosystémech.

Klíčová slova: mikro-, makroprvky, těžké kovy, půda, květy medonosných rostlin, med, pyl, propolis, včely

Úvod

Dopady lidských činností, jako je zemědělství, urbanizace, industrializace, doprava a změna klimatu na život rostlin, jsou stále zjevnější. Znečištění produktů vzniká, když jsou těžké kovy přítomny v půdě, vodních zdrojích a vzduchu v koncentracích přesahujících stanovené normy¹. Med produkovaný včelami může být cenným zdrojem nezbytných mikroelementů pro lidské zdraví. Pokud však hladiny těchto prvků překročí bezpečné limity, med se může stát toxickým². Mezi hlavní znečišťující látky, které negativně ovlivňují životní prostředí, patří těžké kovy (Pb, Cd, Hg, Co, Cr, Cu, Ni a Zn), které se uvolňují do atmosféry jako prach a kouřové plyny ze spalování paliv a různých vysokoteplotních průmyslových procesů³.

V současné době je věnována značná pozornost studiu těžkých kovů, jejich migraci do životního prostředí a jejich přítomnosti v různých potravinářských produktech včetně včelařských^{4–6}. Mezi zdroje znečištění patří voda, vzduch a půda, které jsou všechny přímo i nepřímo ovlivněny, což má za následek negativní dopady na životní prostředí⁷.

Znečištění okolní atmosféry škodlivými emisemi z průmyslových podniků a silniční dopravy má přímý dopad na včely a jejich metabolické produkty. Znečišťující látky jsou přenášeny do včelího hnízda spolu s nektarem, medovicí, pylem a vodou, kontaminují med, propolis, vosk a plástový pyl⁸. Včely, sbírající nektar a pyl v okruhu 3–5 km od včelína, transportují i látky, které znečišťují životní prostředí. Konzumace kontaminovaného nektaru

a pylu vnáší do těl včel škodliviny, zkracuje jejich životnost a někdy způsobuje smrt. Znalost kumulativních vlastností medonosných rostlin a přítomnosti znečišťujících látek je nezbytná při volbě umístění včelstev⁹.

Těžké kovy nalezené v životním prostředí se mohou ukládat na obrvených tělech včel, květinách, trávách a vodě¹⁰. Vysoká akumulace těžkých kovů v rostlinách je nebezpečná pro potravní řetězec a může poškodit zdraví lidí a zvířat. Podle literatury přítomnost olova, kadmia a chromu ve včelím medu ukazuje na znečištěné životní prostředí¹¹. Stopová množství kovů jako Zn, Cu a Mn jsou v medu běžná a jsou zdravotně nezávadná. Toxické kovy jako Cd, Cr a Pb však mohou poškodit lidské zdraví¹². Některé minerální prvky, včetně toxických, jsou distribuovány a akumulovány ve včelích produktech prostřednictvím trofického řetězce včel. Včelstva mohou sloužit jako indikátory úrovně znečištění^{13–15}. Těžké kovy s vysokou toxicitou se hromadí v půdě a rostlinách, šíří se trofickými řetězci a představují významnou hrozbu jak pro člověka, tak pro včely¹⁶.

Akumulace těžkých kovů, včetně olova, v medonosných rostlinách, včelích produktech a tělech včel v důsledku technogenního znečištění životního prostředí zůstává aktuálním problémem^{17,18}. Účelem tohoto výzkumu je proto studovat diverzitu a migraci mikro-, makroprvků a těžkých kovů v trofickém řetězci (půda >> květy medonosných rostlin >> med >> pyl >> propolis >> včely) v prostředí v podmínkách Moldavské republiky.

Metody a materiály

Pro studium diverzity a migrace mikro-, makroprvků a těžkých kovů v trofickém řetězci byly analyzovány vzorky z různých zdrojů odebrané v letech 2020 až 2023. Studie zahrnovala 6 vzorků půdy, 14 vzorků květů a 20 vzorků květového medu (akát, lípa, slunečnice) napříč různými půdně-klimatickými zónami (jižní, střední a severní) Moldavské republiky. Dále bylo analyzováno 6 vzorků pylu, 4 vzorky propolisu a 4 vzorky včel, celkem 54 vzorků. Výsledky byly prezentovány jako aritmetické průměry za všechny roky pozorování napříč všemi zónami.

Pro analýzu půdy byly odebrány vzorky pomocí vrtačky v hloubkách do 30 cm v oblastech, kde rostla slunečnice a v hloubkách 60 cm v lesních oblastech, kde rostl akát a lípa. Vzorky půdy byly smíchány, vysušeny na vzduchu a rozdrceny pomocí laboratorního mlýnu (ML-3), aby se dosáhlo jednotné hmoty pro analýzu.

Vzorky medu (akát, lípa a slunečnice) byly odebrány po vytočení z plástů v různých zónách. Med byl skladován v laboratorních podmínkách, uzavřený ve skleněných nádobách při teplotě 21 ± 2 °C. Všechny fyzikálně-chemické metody se řídily harmonizovanými metodami Mezinárodní komise pro med (International Honey Commission, IHC).

Vzorky květů medonosných rostlin (akát, lípa a slunečnice) byly shromážděny v období jejich květu, sušeny do sucha na vzduchu v laboratoři, rozdrceny v laboratorním mlýnku a poté analyzovány.

Vzorky pylu byly získány pomocí pylochytů během kvetení medonosných rostlin. Pyl byl vysušen do suchého stavu na vzduchu, rozdrcen laboratorním mlýnem a poté analyzován.

Vzorky včel byly odebrány ze stejných včelstev, kde se sbíral med. Dospělé včely byly odebrány z krycích plástů včelstev, zmrazeny na jeden den a poté jim byl vy-preparován zažívací trakt. Včely byly vysušeny v sušárně při 65 °C, rozdrceny pomocí laboratorního mlýnku a poté analyzovány.

Všechny testy byly provedeny v triplicátech a data byla vyjádřena jako průměr \pm standardní odchylka (SD). Data byla zpracována pomocí metod variační statistiky a Microsoft Excel.

Obsah mikro- a makroprvků a také těžkých kovů ve vzorcích byl stanoven atomovou absorpční spektrometrií po suchém zpopelnění podle SM SR EN 14082:2006. Atomový absorpční spektrofotometr AAS-1N byl použit pro sledování absorpčních spekter v rozsahu vlnových délek 190–360 nm, s jednou expoziční dobou 5 ms a rozprašovacími pulzy 1–2 sekundy pro stanovení K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu a Zn. Cr, Ni, Cd a Pb byly stanoveny na atomovém absorpčním spektrofotometru Shimadzu A-7000 s elektrotermickým atomizérem GFA-7000A.

Akumulační nebo migrační koeficient (C) se vypočítá jako poměr koncentrace prvku v následné trofické úrovni k jeho koncentraci v předchozí úrovni¹⁹.

Výsledky a diskuse

Tato studie zdůrazňuje významné rozdíly v obsahu mikroprvků a makroprvků napříč různými složkami trofického řetězce, přičemž zdůrazňuje komplexní interakce a závislosti v rámci ekosystémů.

Mikroelementy hrají zásadní roli ve zdraví a fungování ekosystémů. Pochopení jejich distribuce a migrace trofickým řetězcem je zásadní pro hodnocení zdraví životního prostředí a dopadů na druhy, jako jsou včely. Hodnoty koncentrace základních mikroprvků ve studovaných vzorcích jsou uvedeny v tab. I. Železo vykazuje relativně vyšší koncentraci v půdě ($2,2 \pm 0,7$ mg kg⁻¹) ve srovnání s ostatními mikroprvky, ale významně se zvyšuje v květech medonosných rostlin a v pylových zrnech. Je známo, že železo, nejvíce studovaný mikroelement, je klíčové pro různé metabolické procesy rostlin, včetně fixace CO₂ a produkce biomasy, mitochondriálního dýchání, syntézy proteinů a fotosyntézy^{20–22}. Železo tedy vykazuje nejvyšší migraci z půdy do květů rostlin a z květů medonosných rostlin až do těla včely s koncentracemi $74,3 \pm 14,9$ mg kg⁻¹, resp. $126,3 \pm 24,1$ mg kg⁻¹, což ukazuje na významnou absorpci rostlinami. Jeho migrace do medu je však velmi nízká ($3,7 \pm 0,9$ mg kg⁻¹), což svědčí o omezeném přenosu do medu. Nejvyšší akumulace je v propolisu ($975,1 \pm 491,9$ mg kg⁻¹). Značná koncentrace železa v propolisu naznačuje jeho silné vychytávání a retenci; sám není součástí trofického řetězce, to je stavební materiál sbíraný včelami na tmelení hnízda. Vysokou migraci železa lze v tomto případě přičíst jeho zásadní roli v různých metabolických procesech a jeho efektivnímu využití nejen rostlinami, ale i včelami.

Dále je důležité poznamenat, že největší variabilitu v datech mají koncentrace železa v propolisu, které se v různých regionech a typech medu odchylojí od průměrné hodnoty za čtyři roky téměř o 50 %. Na základě těchto údajů lze usuzovat, že koncentrace železa v propolisu není konstantní hodnota, ale závisí spíše na lokálních faktorech.

Vzhledem k tomu, že sloučeniny mědi a zinku jsou často používány v zemědělství jako fungicidy a listová hnojiva, je zvláště zajímavé stanovení koncentrací těchto kovů ve studovaných objektech a jejich sekvenční migrace (i když akát a lípa určitě nejsou ošetřovány fungicidy ani listovými hnojivy). Bylo prokázáno, že zinek vykazuje minimální přítomnost v půdě, ale dramaticky se zvyšuje jeho koncentrace prostřednictvím trofického řetězce, zejména v těle včel ($63,6 \pm 6,0$ mg kg⁻¹) a propolisu ($114,6 \pm 16,6$ mg kg⁻¹) (tabulka I, řádek 2). Pozoruhodné je, že koncentrace zinku v květinách ($20,8 \pm 9,6$ mg kg⁻¹) byla mnohem nižší než letální koncentrace zinku v živých roztocích ($LC 50 = 66$ mg l⁻¹)²³. Značná akumulace v propolisu však naznačuje silný migrační potenciál zinku a významnou roli ve zdraví včel^{24–26}.

Bylo zjištěno, že měď, i když v menším množství ve srovnání se zinkem, také vykazuje pozoruhodnou akumulaci v těle včely ($11,4 \pm 3,4$ mg kg⁻¹) ve srovnání s jejím původním obsahem v půdě ($1,0 \pm 0,2$ mg kg⁻¹). Tento

Tabulka I

Průměrná koncentrace mikroprvků ve vzorcích (mg kg^{-1})

Prvek	Půda	Květy medonosných rostlin	Pylová zrna	Včelí tělo	Propolis	Med
Mn	<0,7	21,85 ± 5,67	23,18 ± 9,15	28,0 ± 7,75	17,45 ± 5,68	1,57 ± 1,05
Zn	<0,75	20,89 ± 9,61	37,22 ± 1,66	63,62 ± 6,06	114,63 ± 16,62	1,28 ± 0,31
Cu	1,0 ± 0,17	7,10 ± 0,55	7,55 ± 2,82	11,47 ± 3,42	3,79 ± 0,48	1,30 ± 0,08
Fe	2,20 ± 0,73	74,32 ± 14,89	46,49 ± 7,83	126,27 ± 24,13	975,14 ± 491,97	3,70 ± 0,91

trend ukazuje na biologickou dostupnost a mobilitu mědi v rámci ekosystému, i když v menší míře než zinek. Menší akumulaci mědi lze vysvětlit studii, ve kterých autoři provedli 24hodinové experimenty s krmením, aby určili preferenci krmení nebo vyhýbání se Cu, což prokázalo, že včely mají tendenci být odpuzovány vysokou koncentrací Cu v potravě²³.

Mangan vykazuje relativně nízkou koncentraci v půdě, ale vykazuje značnou akumulaci, zejména v tělech včel ($28,0 \pm 7,7 \text{ mg kg}^{-1}$) a pylových zrnech ($23,2 \pm 9,1 \text{ mg kg}^{-1}$), což ukazuje na významný příjem z květů medonosných rostlin ($21,8 \pm 5,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Přenos z květů do pylu a poté do včelích těl zdůrazňuje pohyb manganu potravním řetězcem. To lze vysvětlit tím, že mangan je nezbytný pro včely v různých obdobích ontogeneze²⁷.

Pro lepší pochopení migračních procesů byly vyhodnoceny vztahy pro akumulaci chemických prvků u recipienta a dárcce v trofickém řetězci také pomocí akumulačního nebo migračního koeficientu (C), který byl vypočten

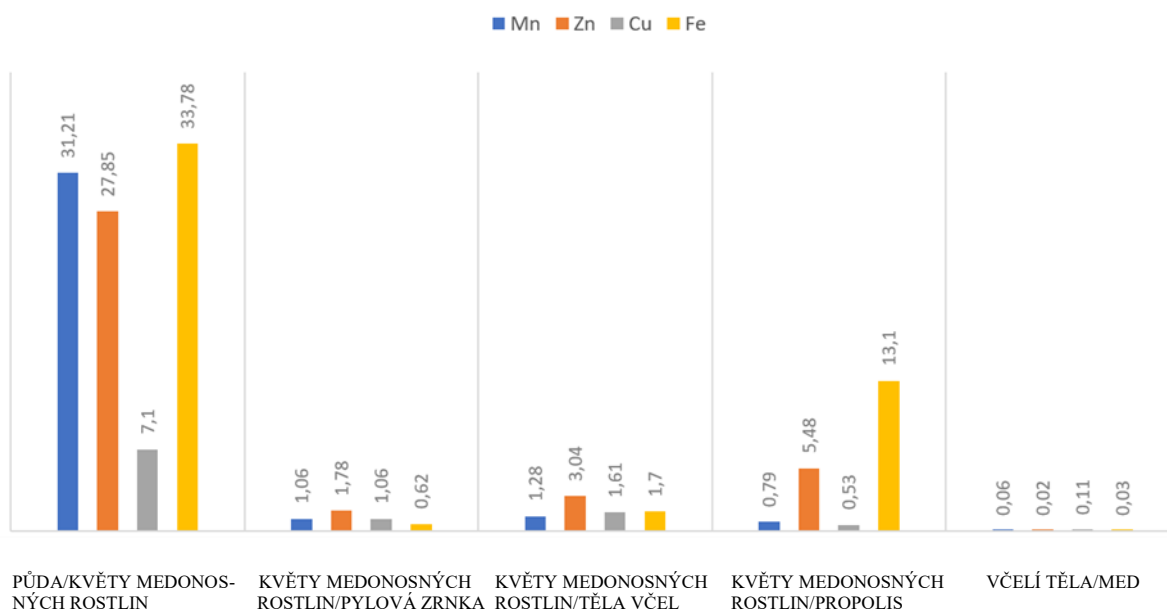
a výsledky shrnuty na obr. 1.

Je logické, že ve všech případech k migraci mikroprvků, zejména diskutovaných kovů, z těla včely do medu buď nedochází, nebo se vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích.

Celkově kumulativní koeficienty ukazují účinnost migrace mikroprvků a bioakumulace ve včelách a jejich příbuzných produktech, přičemž nejvyšší úroveň akumulace vykazuje železo, následované zinkem, manganem a mědí.

Proces migrace makroprvků (Ca, Mg, Na, K, P) z půdy přes medonosné rostliny ke včelám a jejich produktům (med, pylová zrna, propolis, včelí tělo) lze popsat na základě údajů uvedených v tab. II.

Údaje o koncentracích vápníku, hořčíku, draslíku a fosfátu napříč různými složkami trofického řetězce odhalují významnou migraci těchto základních makroprvků. Základní koncentrace vápníku v půdě je tedy zaznamenána na $160,6 \pm 24,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Relativně nízká koncentrace



Obr. 1. Diagram s migračními koeficienty mikroprvků v trofickém řetězci. Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

Tabulka II
Průměrná koncentrace makroprvků ve vzorcích (mg kg⁻¹)

Prvek	Půda	Květy medonosných rostlin	Pylová zrna	Včelí tělo	Propolis	Med
Ca ²⁺	160,6 ± 24,6	6604,1 ± 1608,8	1459,7 ± 164,5	875,2 ± 453,1	2528,4 ± 1122,8	64,0 ± 16,2
Mg ²⁺	14,8 ± 1,5	2084,8 ± 830,4	626,0 ± 103,5	705,4 ± 73,6	300,6 ± 59,8	24,3 ± 8,4
K ⁺	37,9 ± 8,4	17475,7 ± 3437,8	4343,7 ± 814,2	8736,7 ± 1428,3	1252,4 ± 172,8	662,7 ± 266,3
Na ⁺	10,4 ± 6,1	38,1 ± 7,6	26,8 ± 2,2	461,1 ± 147,1	90,2 ± 5,1	22,6 ± 2,7
(P ₂ O ₅) ³⁻	4,7 ± 2,0	10615,0 ± 689,6	10929,7 ± 2737,3	24250,9 ± 3883,2	1775,1 ± 192,2	175,9 ± 26,3

v půdě ve srovnání s následnými trofickými hladinami ukazuje, že vápník je rostlinami účinně absorbován. Květy medonosných rostlin vykazují dramatický nárůst koncentrace vápníku, dosahující 6604,1 ± 1608,8 mg kg⁻¹. Tento výrazný nárůst potvrzuje, že medonosné rostliny mají vysokou afinitu k vápníku, který je životně důležitý pro různé fyziologické procesy. Vápník hraje zásadní roli ve stabilitě buněčné stěny, transdukci signálu a aktivaci enzymů v rostlinách²⁰, což řídí jeho akumulaci v tak vysokých množstvích.

Široký rozsah hodnot koncentrace vápníku lze vysvětlit tím, že jsme analyzovali nejen květy různých medonosných rostlin, jako je slunečnice, akát, lípa, které mají přirozeně výrazně odlišné chemické složení, ale také vzorky z různých oblastí. Jižní oblasti představují stepní zóny s dosti suchým klimatem, severní oblasti jsou zalesněné a centrální zóna je příměstská. Z květů vápník migruje do pylových zrn, kde koncentrace klesá na 1459,7 ± 164,5 mg kg⁻¹. Koncentrace ve včelích tělech je naměřena na 875,2 ± 453,1 mg kg⁻¹. Tato hodnota odráží příjem vápníku v potravě prostřednictvím pylu a nektaru a jeho zásadní roli ve fyziologii včel. Vápník je kritický pro svalovou funkci, nervový přenos a tvorbu exoskeletu u včel²⁸. Bylo zjištěno, že jeho koncentrace je vyšší v propolisu (2528,4 ± 1122,8 mg kg⁻¹) ve srovnání s těly včel. Konečně med vykazuje nejnižší koncentraci vápníku mezi vzorky (64,0 ± 16,2 mg kg⁻¹). Tato nízká koncentrace naznačuje, že migrace vápníku z těl včel a pylu do medu je minimální.

Nicméně v půdě je koncentrace hořčíku také relativně nízká (14,8 ± 1,6 mg kg⁻¹), podobně jako vápník se významně zvyšuje v květech medonosných rostlin (2084,8 ± 830,4 mg kg⁻¹). Tento podstatný nárůst naznačuje, že hořčík je snadno přijímán rostlinami z půdy. Hořčík je jedním z nejhodnějších kationtů v živých buňkách²⁹ a klíčovým prvkem v procesu fotosyntézy. Koncentrace klesá v těle včely (705,4 ± 73,6 mg kg⁻¹) a v propolisu (301 ± 60 mg kg⁻¹). To ukazuje, že hořčík se účinně přenáší z půdy do včel a propolisu, ale med vykazuje mnohem nižší koncentraci (24,3 ± 8,4 mg kg⁻¹), což ukazuje na minimální přenos hořčíku ze včel do medu.

Draslík je důležitým makroelementem pro rostliny i živočichy a hraje klíčovou roli v různých fyziologických procesech. Koncentrace draslíku v půdě je 37,9 ± 8,4 mg kg⁻¹. Tato relativně nízká koncentrace podstupuje dramatický

nárůst v květech medonosných rostlin dosahující 17 475,7 ± 3 437,8 mg kg⁻¹. Tento významný příjem zdůrazňuje zásadní roli draslíku ve fyziologii rostlin, kde je rozhodující pro procesy, jako je osmoregulace, aktivace enzymů a fotosyntéza²⁰. Ve včelím těle se koncentrace draslíku zvyšuje na 8 736,7 ± 1 428,3 mg kg⁻¹. Tato významná akumulace podtrhuje důležitou roli draslíku ve fyziologii včel, včetně svalové funkce, přenosu nervových signálů a celkového buněčného metabolismu^{30,31}. Koncentrace draslíku v propolisu klesá na 1 252,4 ± 172,8 mg kg⁻¹. Propolis je komplexní směs rostlinných pryskyřic a včelího vosku a nižší koncentrace draslíku ve srovnání s tělem včely naznačuje selektivní začlenění nebo rozdílné využití draslíku v propolisu. Draslík nemusí být tak kritický ve složení propolisu, který slouží především jako konstrukční a ochranný materiál v úlu. Na rozdíl od dříve diskutovaných makro a mikroprvků je obsah draslíku v medu poměrně vysoký 662,7 ± 266,3 mg kg⁻¹. Hlavní podíl minerálních látek tedy pochází ze sloučenin draslíku, což potvrzují i další studie³².

Migrace fosfátů trofickým řetězcem z půdy do různých vzorků ukazuje významnou akumulaci, s výraznými variacemi v každé fázi. Údaje, které ukazují průměrné koncentrace fosforečnanů v různých vzorcích, jsou uvedeny v tab. II. Hladiny fosforečnanů drasticky stoupají od půdy ke květům medonosných rostlin, což ukazuje nárůst ze 4,7 mg kg⁻¹ v půdě na 10 615,0 mg kg⁻¹ v květech medonosných rostlin. Tento významný nárůst podtrhuje vysoký příjem fosfátů medonosnými rostlinami, podobně jako podstatný nárůst pozorovaný u draslíku, který vzrostl z 37,9 mg kg⁻¹ v půdě na 17 475,7 mg kg⁻¹ v květech medonosných rostlin. Od květů medonosných rostlin po pylová zrna vykazují koncentrace fosforečnanů mírný nárůst na 10 929,7 mg kg⁻¹. To naznačuje, že pylová zrna slouží jako koncentrovaný zásobník fosfátů.

K nejvýraznějšímu nárůstu koncentrace fosforečnanů dochází při přechodu z pylových zrn do těla včely a dosahuje 24 250,9 mg kg⁻¹. To ukazuje na schopnost včel intenzivně akumulovat a využívat fosfáty. Fosforečnaný jsou vzorem akumulace, která vrcholí ve včelím těle, podobně jako jiné makroprvky, jako je draslík a hořčík. Relativní retence ve včelím těle a minimální přenos do medu však ukazují na jedinečné migrační charakteristiky těchto makroprvků v trofickém řetězci, zdůrazňující jejich kritič-

kou roli ve fyziologii včel a selektivní regulaci včelami k udržení optimálních koncentrací v jejich produktech, neboť med je zdrojem energie a nikoli stavebním materiálem.

Migrace sodíku trofickým řetězcem, počínaje půdou přes medonosné rostliny, pylová zrna, včelí těla, med a nakonec propolis (který je přinesený z přírody do úlu, neprochází tělem včel), poskytuje zásadní pohled na jeho přenos a využití v rámci ekosystému. Základní koncentrace sodíku v půdě je zaznamenána na $10,4 \pm 6,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (tab. II). Tato relativně nízká koncentrace naznačuje, že sodík je v půdě přítomen v minimálním množství, což je dáno specifickým minerálním složením půdy moldavské černozemi ve studovaných oblastech. Sodík, i když není hlavní živinou jako draslík nebo vápník, stále hraje zásadní roli ve fyziologii rostlin a zvířat. Podílí se na udržování osmotické rovnováhy a správné funkci buněk³³. V květech medonosných rostlin se koncentrace sodíku zvyšuje na $38,1 \pm 7,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Toto zvýšení hladiny sodíku ukazuje, že rostliny absorbují sodík z půdy, i když méně efektivně ve srovnání s jinými makroprvky, jako je vápník nebo draslík. Sodík je důležitý pro určité druhy rostlin, zejména pro ty, které rostou ve slaném prostředí, kde může v některých fyziologických procesech nahradit draslík. U většiny medonosných rostlin je však příjem sodíku pravděpodobně regulován, aby se zabránilo toxicitě a udržela se buněčná homeostáza³⁴. Přestože koncentrace sodíku v pylových zrnech mírně klesá na $26,8 \pm 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$, ve včelích tělech je pozorován významný nárůst koncentrace sodíku, který dosahuje $461,1 \pm 147,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Tento výrazný nárůst ukazuje na význam sodíku ve fyziologii včel, kde je klíčový pro přenos nervových signálů, svalovou kontrakci a celkovou buněčnou homeostázu. Včely, stejně jako ostatní zvířata, vyžadují stabilní vnitřní prostředí a sodík hraje zásadní roli v udržování této rovnováhy. Značná akumulace ve včelách ilustruje, že včely aktivně přijímají sodík ze své stravy (pylu a nektaru), aby naplnily své fyziologické potřeby³⁵.

Vzhledem k nízké hladině sodíku v rostlinách se zdá, že sodík se primárně koncentruje v těle včel a jen minimálně se přenáší do medu. Tuto hypotézu dále podporují nízké koncentrace sodíku zjištěné v medu ($22,6 \pm 2,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Minimální migrace sodíku z těl včel do medu ve zkoumaných vzorcích je v souladu s obecným pozorováním, že med slouží primárně jako zdroj energie spíše než jako význam-

ný nosič minerálních prvků. Omezený obsah sodíku v medu je v souladu s jinými studii, které identifikovaly nízké koncentrace minerálů v medu, což odráží jeho složení a selektivní zadržování určitých prvků včelami³².

Při diskusi o migraci makroprvků podél trofického řetězce z pohledu migračních faktorů lze vyvodit následující závěry. V procesu migrace dominují fosforečnaný a draslík, které vykazují silnou akumulaci v každé fázi trofického řetězce, od půdy po med, s migračními koeficienty v rozmezí 0,007–2122 a 0,07–437.

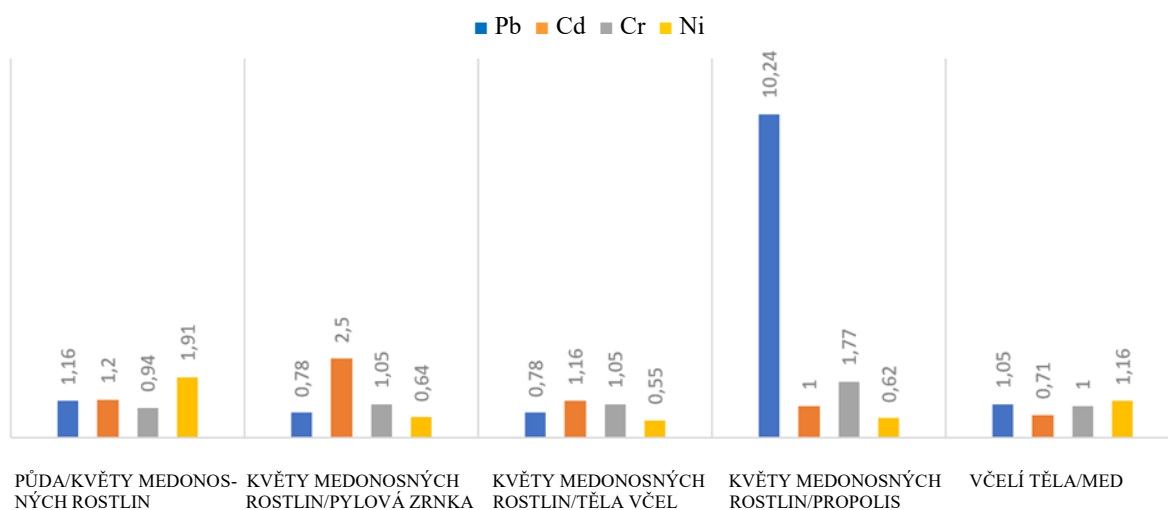
Hořčík a vápník jsou výraznější na dřívějších trofických úrovních, s migračními koeficienty 208 a 41,25 z půdy do květů medonosných rostlin, ale jejich význam klesá, jak se pohybují řetězcem, zejména při produkci medu, kde jejich koeficienty klesnou na 0,06 a 0,02. Sodík se vyznačuje jedinečným vzorem: jeho nízká počáteční absorpce rostlinami, s migračním koeficientem 4 z půdy do květů medonosných rostlin, kontrastuje s jeho selektivní a významnou akumulací ve včelách, kde koeficient stoupá na 11,5, i když se výrazně nepřenáší do konečných včelích produktů, jako je med, s koeficientem 0,04. Toto srovnání poukazuje na přizpůsobenou migraci a využití makroprvků na základě jejich fyziologických rolí, přičemž fosfáty a draslík jsou univerzálně důležité, zatímco sodík, vápník a hořčík plní v rámci trofického řetězce specializovanější funkce.

Údaje o migraci těžkých kovů trofickým řetězcem z půdy do různých produktů souvisejících s včelami jsou uvedeny v tab. III.

Olovo, vysoce toxický kov, je známé svou schopností způsobovat neurologické poškození, zejména u dětí, a je spojováno s kognitivními poruchami a kardiovaskulárními problémy u dospělých^{36,37}. Ve studovaných vzorcích byla koncentrace olova v půdě relativně nízká, $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$ a také nebyla detekována v květech medonosných rostlin ($<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). To naznačuje, že rostliny v této oblasti díky selektivním absorpčním mechanismům (karbonátová půda) brání hromadění olova, což je pozitivní zjištění vzhledem k toxické povaze tohoto kovu. Olovo se však nachází jak v pylových zrnech, tak v tělech včel v koncentraci $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$, což ukazuje na určitou úroveň bioakumulace při jeho přesunu z rostlin ke včelám. Navzdory tomu zůstává koncentrace olova v medu nízká, $0,41 \text{ mg kg}^{-1}$, což je srovnatelné s úrovní v půdě. Nejvýraznější akumulaci

Tabulka III
Průměrná koncentrace těžkých kovů ve vzorcích (mg kg^{-1})

Prvek	Půda	Květy medonosných rostlin	Pylová zrna	Včelí tělo	Propolis	Med
Pb	$0,43 \pm 0,43$	$<0,5 \pm 0,0$	$0,39 \pm 0,11$	$0,39 \pm 0,11$	$5,12 \pm 2,38$	$0,41 \pm 0,03$
Cd	$0,05 \pm 0,01$	$<0,06 \pm 0,0$	$0,15 \pm 0,08$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,001$	$0,05 \pm 0,03$
Cr	$<1,5$	$1,42 \pm 0,08$	$<1,5$	$<1,5$	$2,52 \pm 0,58$	$<1,5$
Ni	$2,04 \pm 0,46$	$3,90 \pm 1,72$	$<2,5$	$<2,15 \pm 0,35$	$2,42 \pm 0,08$	$<2,5$



Obr. 2. Diagram migračních koeficientů těžkých kovů v trofickém řetězci. Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

olova pozorujeme v propolisu, kde koncentrace dosahuje $5,12 \text{ mg kg}^{-1}$. Původ olova může být i z prachu, jako pozůstatek užívání olovnatého benzínu.

Kadmium, další toxický těžký kov, je známé svými karcinogenními vlastnostmi a schopností způsobit poškození ledvin a demineralizaci kostí při dlouhodobé expozici^{37,38}. Ve studovaných vzorcích je koncentrace kadmia v půdě velmi nízká, $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$. Jeho přítomnost v květech medonosných rostlin je sotva detekovatelná ($<0,06 \text{ mg kg}^{-1}$), což naznačuje omezený příjem rostlinami. V pylových zrnech se však koncentrace kadmia zvyšuje na $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$, což naznačuje určitou bioakumulaci při jeho přesunu z půdy do pylu. Je zajímavé, že tato koncentrace ve včelím těle mírně klesá na $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, což by mohlo znamenat, že včely mají mechanismy k regulaci nebo vylučování kadmia, aby se vyhnuly toxicitě. Propolis obsahuje kadmium v koncentraci $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, což odráží jeho hladinu v květech medonosných rostlin, zatímco v medu zůstává kadmium na původní půdní úrovni $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

Chrom (Cr), i když je nezbytný ve stopových množstvích, se ve vyšších koncentracích stává toxickým. V této studii byly hladiny chromu v půdě pod detekčním limitem ($<1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), což naznačuje nízkou výchozí přítomnost v životním prostředí. Navzdory tomu je chrom detekován v květech medonosných rostlin v koncentraci $1,42 \text{ mg kg}^{-1}$, což ukazuje na určitou absorpci z půdy. Nebyl však detekován v pylových zrnech, tělech včel nebo medu ($<1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), což naznačuje minimální přenos mimo počáteční stadium rostliny. Zajímavé je, že nejvyšší koncentrace chromu byla zjištěna v propolisu, a to $2,52 \text{ mg kg}^{-1}$, což podporuje myšlenku, že propolis působí jako zásobárna potenciálně škodlivých kovů a brání jejich migraci do medu.

Nikl je stejně jako chrom nezbytný v malém množství, ale při kumulaci v těle může být toxický a může potenciálně způsobovat alergické reakce, plicní fibrózu a při dlouhodobé expozici zvýšené riziko rakoviny³⁹. Ve studovaných vzorcích je koncentrace niklu v půdě $2,04 \text{ mg kg}^{-1}$. Nikl vykazuje pozoruhodný nárůst v květech medonosných rostlin ($3,90 \text{ mg kg}^{-1}$), což odráží vyšší příjem rostlinami ve srovnání s jinými těžkými kovy. Nebyl však detekován v pylových zrnech ani v tělech včel ($<2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, resp. $<2,15 \text{ mg kg}^{-1}$), což ukazuje na omezenou bioakumulaci v těchto stádiích. V propolisu je koncentrace niklu $2,42 \text{ mg kg}^{-1}$, což naznačuje určitou retenci, i když ne významně vyšší než v půdě. V medu je nikl pod detekčními limity ($<2,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Proces migrace olova přes trofický řetězec z půdy do květů medonosných rostlin vykazuje migrační koeficienty 1,16, přičemž nejvyšší koeficient pozorovaný u propolisu je 10,24 (obr. 2).

Kadmium se hromadí až do pylových zrn, s migračním koeficientem 2,5. Jak však postupuje řetězcem, koeficient klesá a dosahuje 0,71 v medu. Chrom a nikl vykazují nižší počáteční absorpci rostlinami, s migračními koeficienty z půdy do květů medonosných rostlin 0,94 a 1,91. U včelích těl jsou tyto hodnoty 1,05 a 0,55, v propolisu 1,77 a 0,62 a v medu 1 a 1,16.

Tato zjištění ukazují na důležitost porozumění selektivní migraci a retenci těžkých kovů v trofickém řetězci. Nízké koncentrace těchto kovů v medu ukazují na účinné bariéry proti jejich přenosu, což je klíčové pro zachování bezpečnosti medu jako konzumního produktu. Studie byla provedena v ekologicky příznivé oblasti Moldavska, která pravděpodobně přispívá k nízkým výchozím koncentracím těžkých kovů v životním prostředí. I v takových regionech je však nezbytné sledovat migraci těchto kovů, protože při

akumulaci ve vyšších koncentracích představují značná zdravotní rizika.

Závěry

V této studii jsou prezentovány výsledky migrace mikroprvků, makroprvků a těžkých kovů trofickým řetězcem z půdy do včelích produktů napříč různými klimatickými zónami Moldavské republiky během čtyřletého období. Mangan a měď vykazovaly mírnou migraci přes trofický řetězec, přičemž koncentrace manganu se zvýšila z $<0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ v půdě na $28,0 \text{ mg kg}^{-1}$ u včel a $17,4 \text{ mg kg}^{-1}$ v propolisu, zatímco měď vykazovala nižší akumulaci, stoupající z $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ v půdě na $11,4 \text{ mg kg}^{-1}$ u včel a $3,7 \text{ mg kg}^{-1}$ v propolisu. Zinek a železo vykazovaly silnou bioakumulaci v celém trofickém řetězci. Koncentrace zinku vzrostly z $<0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ v půdě na $63,6 \text{ mg kg}^{-1}$ u včel a $114,6 \text{ mg kg}^{-1}$ v propolisu, s minimální přítomností v medu ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Železo vykazovalo ještě vyšší migraci, vzrostlo z $2,2 \text{ mg kg}^{-1}$ v půdě na $126,2 \text{ mg kg}^{-1}$ u včel a dosáhlo $975,1 \text{ mg kg}^{-1}$ v propolisu, zatímco jeho přenos do medu zůstal nízký ($3,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Migrace makroprvků trofickým řetězcem vykazovala významné rozdíly. Vápník vykazoval účinný příjem z půdy ($160,6 \text{ mg kg}^{-1}$) do květů medonosných rostlin ($6\,604,10 \text{ mg kg}^{-1}$), ale jeho koncentrace se podstatně snížila v pylu ($1\,459,7 \text{ mg kg}^{-1}$) a včelích tělech ($875,2 \text{ mg kg}^{-1}$), s minimálním přenosem do medu ($64,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Draslík vykazoval nejvyšší akumulaci ve včelách, vzrostl z $37,9 \text{ mg kg}^{-1}$ v půdě na $8\,736,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ve včelích tělech, s mírnou migrací do medu ($662,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Hořčík sledoval podobný vzorec, zatímco sodík, navzdory jeho nízké koncentraci v půdě ($10,4 \text{ mg kg}^{-1}$), dosáhl vrcholu na $461,17 \text{ mg kg}^{-1}$ ve včelích tělech, ale zůstal nízký v medu ($22,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Fosforečnany vykazovaly silnou migraci přes řetězec, s nejvyšší akumulací ve včelích tělech ($24\,250,9 \text{ mg kg}^{-1}$), avšak omezený přenos do medu ($175,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Těžké kovy vykazovaly minimální migraci trofickým řetězcem, přičemž nejvyšší koncentrace olova a chromu byly pozorovány v propolisu ($5,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, v tomto pořadí), přičemž kadmium dosáhlo maxima v pylových zrnech ($0,15 \text{ mg kg}^{-1}$) a nikl vykazoval střední příjem v květech medonosných rostlin ($3,90 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tato studie odhalila významné variace ve vzorcích migrace mikroprvků, makroprvků a těžkých kovů přes trofický řetězec, s pozoruhodnou akumulací ve včelích tělech a propolisu, zatímco jejich přenos do medu zůstal omezený.

LITERATURA

1. Tunca R. I., OZGUL O., Yabanli M., Sener I.: *Fresenius Environ. Bull.* 27, 9812 (2018).
2. Das S., Sultana K. W., Ndhala A. R., Mondal M., Chandra I.: *Environ. Health Insights* 2023, 17.
3. Ashraf M. W., Akram S.: *Fresenius Environ. Bull.* 17, 877 (2008).
4. Ligor M., Kowalkowski T., Buszewski B.: *Molecules* 27, 5474 (2022).
5. EMEP/CCC-Report 4/2013. *Heavy metals and POP measurements, 2011*. Norwegian Institute for Air Research PO Box 100, NO-2027, Kjeller, Norway, 2013.
6. Кодесь Л. Г., Бычкова Н. В.: *Пчеловодство* 2010, 53.
7. Tejada-Purizaca T. R., a 10 spoluautorů: *Foods* 13, 762 (2024).
8. Eremia N.: *Apicultura, Ediția a II*. Tipografia „Print-Caro”, Chișinău 2020.
9. Lee J. G., Hwang J. Y., Lee H. E., Kim T. H., Choi J. D., Gang G. J.: *Appl. Biol. Chem.* 62, 64 (2019).
10. Красочко П., Еремия Н.: *Технология продуктов пчеловодства и их применение. Учебник для вузов (Technology of beekeeping products and their application. Textbook for Universities)*. Лань, St. Petersburg 2022.
11. Eremia N., Coșelea O., Sucman N., Balan G., Luțașcu L., Mardari T., Modvala S., Macaev F.: *Sylwan* 63, 207 (2023).
12. Пичушкин И. С., Мордвинова Е. И.: *Пчеловодство* 2005, 16.
13. Angon P. B., Islam M. S., Kc S., Das A., Anjum N., Poudel A., Suchi S. A.: *Heliyon* 26, e28357 (2024).
14. Русакова Т. М., Репникова Л. В., Мартынова В. М.: *Пчеловодство* 2001, 52.
15. Пашаян С. А.: *Пчеловодство* 2005, 10.
16. Ibrahim M., Vildana A., Stela J., Emdzad G., Dilajla J., Damirseulja M.: *Pol. J. Environ. Stud.* 2011, 719.
17. Tesfaye B., Begna D., Eshetu M.: *Int. J. Agric. Sci. Food Technol.* 2, 021 (2016).
18. Sharma P. a 9 spoluautorů: *PLoS One* 7, e47877 (2012).
19. Chaplygin V. a 10 spoluautorů: *Eurasian J. Soil Sci.* 9, 165 (2020).
20. Houmani H., Corpas F. J.: *Plant Physiol. Biochem.* 206, 108313 (2024).
21. Riaz N., Guerinot M. L.: *J. Exp. Bot.* 72, 2045 (2021).
22. Zhang X., Zhang D., Sun W., Wang T.: *Int. J. Mol. Sci.* 20, 2424 (2019).
23. Glavan G., Benko G., Božič J.: *J. Econ. Entomol.* 117, 1485 (2024).
24. Navarro J. A., Schneuwly S.: *Front. Genet.* 8, 223 (2017).
25. Cardoso-Jaime V., Broderick N. A., Mayamal Maldonado K.: *Curr. Opin. Insect Sci.* 52, 100924 (2022).
26. Camilli M. P., Kadri S. M., Alvarez M. V. N., Ribolla P. E. M., Orsi R. O.: *BMC Genomics* 23, 282 (2022).
27. Kovalskyi Y., Kovalska L., Golovach P., Fedak V., Druzhibiak A.: *Sci. Messenger LNU Vet. Med. Biotechnol., Ser. Agric. Sci.* 22, 74 (2020).
28. Collet C., Charreton M., Szabo L., Takacs M., Csrmoch L., Szentesi P.: *Sci. Rep.* 11, 16731 (2021).
29. Kobayashi N. I., Tanoi K.: *Int. J. Mol. Sci.* 16, 23076 (2015).

30. Fellows C. J., Simone-Finstrom M., Anderson T. D., Swale D. R.: *Virol. J.* 20, 134 (2023).
31. Dow J. A. T.: *Curr. Opin. Insect Sci.* 23, 43 (2017).
32. Da Silva P. M., Gauche C., Gonzaga L. V., Costa A. C. O., Fett R.: *Food Chem.* 196, 309 (2016).
33. Flowers T. J., Colmer T. D.: *Ann. Bot. (Oxford, U. K.)* 115, 327 (2015).
34. Shabala S.: *Ann. Bot. (Oxford, U. K.)* 112, 1209 (2013).
35. Aronstein K. A., Murray K. D.: *J. Invertebr. Pathol.* 103, S20 (2010).
36. Focus E., Rwiza M. J., Mohammed N. K., Banzi F. P.: *J. Environ. Public Health* 2021, 9976048.
37. Bora J., Kumari M., Panda I., Gupta S., Priya S., Mondal S., Malik S., Lata S., v knize: *Nanotechnology Applications and Innovations for Improved Soil Health* (V. Rajput Ed.) str. 254. IGI Global, Hershey 2024.
38. Godt J., Scheidig F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A., Groneberg D. A.: *J. Occup. Med. Toxicol.* 1, 22 (2006).
39. Sunderman F. W.: *Ann. Clin. Lab. Sci.* 31, 3 (2001).

N. G. Eremia^a, O. Coșelea^a, V. Jereghi^a, N. Sucman^b, T. Mardari^a, I. Cataraga^a, and F. Z. Macaev^b (^a *Department of the Animal Resources and Food Safety, Technical University of Moldova, Chisinau, Moldova*, ^b *Laboratory of Organic Synthesis, Institute of Chemistry, Moldova State University, Chisinau, Moldova*): **Migration of Micro-, Macroelements and Heavy Metals in the Trophic Chain of Bees**

This study investigates the migration of microelements (iron, zinc, copper, manganese), macroelements (calcium, potassium, magnesium, sodium, phosphates) and heavy metals (cadmium, lead, nickel, chromium) through the trophic chain from soil to honey plants, bees, and their products (honey, propolis) across various soil-climatic zones of the Republic of Moldova over 2020–2023, employing standardized analytical methods. The findings highlight selective migration and bioaccumulation patterns, which are crucial for understanding element distribution in ecosystems.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: micro-, macro-elements, heavy metals, soil, honey plant flowers, honey, pollen, propolis, bees



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.