

Spurenelemente in Honig

M. SAGER

Im Zuge einer Kooperation mit dem Institut für Bienenkunde wird versucht, sämtliche anorganischen Bestandteile von Bienenhonigen einschließlich der Spurenelemente zu erfassen, und nach verschiedensten Kriterien auszuwerten. Die Arbeiten sind erst am Beginn, und es können nur vorläufige Ergebnisse sowie die Motivation für diese Arbeit gegeben werden.

Als Quellen für die Spurenelementzusammensetzung kommen in Frage:

- Pflanze und Jahreszeit (vgl. Pollenanalyse)
- Atmosphärische Deposition (belasteter Standort?)
- Boden und Geologie (Gegend)
- Verarbeitungstechnologie (Einfluß der Tätigkeiten des Imkers)
- Bienenhaltung, Bienenrasse

Mit der vorhandenen Laborausstattung lassen sich folgende Ziele erreichen:

- so viele Elemente wie (leicht) möglich
- Elementbeziehungen untereinander finden
- Konzentrationsbereich im Vergleich mit Literaturdaten
- Markerelemente für charakt. Pflanzen, für Gebiete, für Umweltbelastungen finden
- Einfluß von Lagerung, Bienenhaltung und Verarbeitung
- Erstellung einer Datenbasis für die Einordnung unbekannter Proben

Aufschluß und Elementwahl

Um den Einfluß von Blindwerten sowie die Wiedererhalte festzustellen, wurde zu Beginn eine Testprobe mit verschiedenen Einwaagen mit Salpetersäure auf einer Heizplatte gelöst (0,5/ 1/ 2/ 4 g) und der Rückstand in 25 ml Wasser aufgenommen. Die Proben lösen sich nach Anwärmen in Salpetersäure mit Ausnah-

me von Wachsresten unter heftiger Entwicklung von Stickoxiden, jedoch muß bei höheren Einwaagen auch mehr Salpetersäure (für 4g Einwaage = 30 ml) zugesetzt werden, um Verkohlen zu vermeiden. Abrauchen mit Perchlorsäure ist nicht notwendig.

Wegen der geringen Gehalte lagen die Proben mit unter 2 g Einwaage bei den Spuren in der Größenordnung der Blindwerte, und streuten stark. Sicherheitshalber wurde eine Einwaage von 3,5 – 4 g festgelegt.

Zur Senkung der Blindwerte wurden Salpetersäure suprapur, sowie mit Revers-Osmose gereinigtes Wasser eingesetzt. Wegen der hohen Einwaage und der hohen Menge an entwickelten Gasen wurde in offenen Gefäßen (und nicht in Druckbomben) gearbeitet. Ferner wurden im selben Versuch 100 ml Erlenmeyerkolben und Teflonschalen miteinander verglichen. Gegen Ende des Versuchs kam es bei den Teflonschalen zum Verspritzen, was den Wiedererhalt vermin-

derte. Trotz der Abgabe von Bor aus dem Borosilikatglas waren nach Abzug des Blindwerts die Borwerte vergleichbar mit den Teflonschalen; in Zukunft werden Quarzkolben eingesetzt.

Zur Prüfung des Wiedererhalts wurde vor der Zugabe von Salpetersäure ein Gemisch aus verschiedenen Spurenelementen zugefügt.

Durch die destillative Wirkung des Kolbenhalses waren aus den Erlenmeyerkolben sogar Bor und Arsen nicht flüchtig.

Schwefel wurde als Methionin (eine Aminosäure, als Modellsubstanz für proteingebundenen Schwefel) zugefügt, um den "schlimmsten" Fall zu simulieren, der Wiedererhalt war gering. Sulfat-schwefel wäre sicher stabil gewesen.

Die Schwefelwerte wurden vorläufig nicht ausgewertet. Die Bariumwerte streuten sehr, auch bei den folgenden Proben (ersichtlich aus den 4-fach Bestimmungen), wahrscheinlich gibt es eine Wechselwirkung mit dem Glas.

Tabelle 1: Zusatzversuch zum Modellhonig

	Honig	NWG	Zusatz	Erhalt %	
Li	0,004 µg/g	0,0003	0	-	-
Na	4,5 µg/g	0,01	0	-	-
K	271 µg/g		5000 µg	86	98
Mg	11,9 µg/g		0	-	-
Ca	27 µg/g	0,15	0	-	-
Sr	0,045 µg/g	0,0002	0,5 µg	98	106
Ba	0,253 µg/g	0,0004	2,5 µg	157	76
Fe	0,8 µg/g	0,008	7,5 µg	91	93
P	34,0 µg/g	0,1	40 µg	98	109
S	7,6 µg/g		4000 µg	40	64 als Methionin
Al	742 ng/g	13	50 µg	100	108
As	< 35 ng/g	35	4 µg	94	101
B	7773 ng/g	40	7,5/250 µg	109	122
Be	< 0,2 ng/g	0,2	0,5 µg	83	93
Cd	1,2 ng/g	3	10 µg	86	104
Co	9,0 ng/g	2	10 µg	93	109
Cr	7,0 ng/g	3	12,5 µg	94	104
Cu	115 ng/g	3	10 µg	97	112
Mn	408 ng/g	3	2,5 µg	90	103
Mo	< 6 ng/g	6	4 µg	91	98
Ni	65 ng/g	20	25 µg	93	111
Pb	109 ng/g	20	100 µg	95	108
V	3,2 ng/g	4	4 µg	93	101
Zn	428 ng/g	3	10 µg	88	109

Autor: Univ. Doz. Dr. Manfred SAGER, Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft, Spargelfeldstr. 191, 1226 WIEN

Mängel der ICP-OES: unzureichende NWG bei **As, Be, V, Pb, Cd**

Gestört: Mo

Proben zu hoch: K

Deshalb wurde die Graphitrohr-AAS für Cd, Cr, Mo, Pb und die Flammenemission für K herangezogen. Höhere Pb und Cd-Werte sind im ICP sichtbar (Kontrolle), das Mo wird durch eine Welle im Untergrund geschluckt, aber als essentielles Element wichtig.

Blindwerte sind für Al, B, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn zu berücksichtigen.

Keine Blindwerte: Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, P, Sr, V

Ergebnisse

Folgende Proben wurden zur ersten Auswertung herangezogen (*Tabelle 2*):

Raum Wien	24	Peloponnes Nord	24
Raum Lunz	19	Peloponnes Süd	27
Raum Linz	5		
Raum Pöggstall	23		

Unter den statistischen Auswerteverfahren war die voraussetzungslose **Clusteranalyse** der österr. Proben sowie aller Proben am zielführendsten. Soweit An-

gaben über die Art des Honigs und den Ort vorlagen, ließ sich erkennen, daß die Pflanzen den Haupteinfluß ausüben:

Cluster 1 (Waldhonige Pöggstall/ Waldviertel) war in **Al/Co/Cr/Cu/K/Ni/Pb** höher als Cluster 2 (andere Waldhonige + mediterrane Bäume), jedoch tiefer in **Ca/Sr**. Cluster 4 (Blüten, Linden, Raps, Orangen) war in **B/Co/Mo** höher, in **Ni/Pb/Zn** tiefer als in Cluster 5 (Thymian, Linde, Robinie, Salvia, Orangen).

Cluster 3 (größtenteils noch unbestimmt, bzw. Mischhonige) war in **Al/Cd/Co/Cu/K/Li/Mg/Mn/P/Zn** höher als Cluster 4 und 5.

Die Konzentrationsbereiche unterscheiden sich nicht signifikant nach dem Ort.

Tabelle 3: Konzentrationsbereiche der Honige, ng/g (Istgewicht)

	Österreich: N=71		Griechenland: N=51		Literatur	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
B	2400	18350	330	8960	200	6000
Cd	0,2	26,5	0,1	12,5	2	113
Co	< 2	169	< 2	46	3	210
Cr	< 3	49	< 3	42	10	71
Cu	52	2157	46	2225	100	1620
Mo	< 0,2	56	1,4	20,3	-	-
Ni	44	1487	30	3620	30	800
Pb	< 2	467	< 2	538	6	2000
V	< 4	53	< 4	30	-	-
Zn	200	4400	75	14600	340	33000

Die **Faktorenanalyse**, für 5 Datensätze getrennt nach Gegenden durchgeführt ergab:

Alle enthalten im 1. Faktor die Kombination **Cd-Cu-K-Mg-Mn-P**. Die Proben Wien // Lunz // Pöggstall enthalten Ni-Zn im gleichen Faktor, die Proben Peloponnes enthalten Ni-Zn davon getrennt.

Die Faktorenanalyse der Datensätze, getrennt nach Clustern, ergab jedoch für alle Datensätze verschiedene Ergebnisse. Beim Waldhonig Spuren und Hauptelemente getrennt: **Cd/Co/Cu/Mn/Pb/Zn** \Leftrightarrow **Mg/P - Ca/Na**, bei den Linden/Raps/Orangen/Thymian/div. Blüten unterschiedlich und erst nach Rotation auswertbar.