



BIOR

PĀRTIKAS DROŠĪBAS, DZĪVNIĒKU VESELĪBAS
UN VIDES ZINĀTNISKAIS INSTITŪTS

INSTITŪTA “BIOR”

ATSKAITE

LATVIJAS IZCELSMES MEDUS AUTENTISKUMA, KVALITĀTES UN NEKAITĪGUMA NOVĒRTĒJUMS

Izpildītājs:

Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības
un vides zinātniskais institūts “BIOR”

RĪGA 2023

APSTIPRINU
Zemkopības ministrijas
Veterinārā un pārtikas departamenta direktore
Zanda Matuzale

Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts "BIOR"

Zemkopības ministrijas pasūtītais zinātniskais pētījums

**LATVIJAS IZCELSMES MEDUS AUTENTISKUMA,
KVALITĀTES UN NEKAITĪGUMA NOVĒRTĒJUMS**

GALA ATSKAITE

Rīga

2023

SATURS

IEVADS	4
1. LITERATŪRAS APSKATS	6
1.1. Medus raksturojums	6
1.2. Medus sastāva un uzturvērtības izvērtējums	6
1.3. Medus viltošana	8
1.4. Pesticīdu atliekvielu sastopamība medus paraugos	9
1.5. Viegli gaistošo savienojumu pielietošana medus izcelsmes noteikšanā.....	12
1.6. Elementu sastāvs medū	12
2. EKPERIMENTĀLĀ DAĻA	14
2.1. Medus kvalitātes novērtējuma metodes	14
2.2. Medus nekaitīguma novērtējuma metodes.....	14
2.3. Medus autentiskuma noteikšana metodes.....	14
2.4. Pētījumā iekļauto ārzemju paraugu apraksts	16
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	18
3.1. Fizikāli-ķīmisko parametru izvērtējums medus paraugos.....	18
3.2. Pesticīdu atliekvielu sastopamība medus paraugos	20
3.3. Viegli gaistošo savienojumu analīze medus paraugiem.....	24
3.4. Elementu sastāvs ārzemju medus paraugos.....	27
SECINĀJUMI	35
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	36

IEVADS

Medus ir dabīga, salda viela, ko bites ražo no augu nektāra, augu dzīvo daļu sekrēta vai sūcējsektu izdalījumiem uz augu dzīvajām daļām, kurus tās ievāc, pārveido, nogulsnē, dehidrē, uzglabā un atstāj medus šūnās nobriest un nogatavoties. Medus ir viens no biežāk izmantotajiem pārtikas produktiem cilvēku uzturā, kā arī viens no visvairāk novērtētajiem un vērtīgākajiem dabas produktiem, kas cilvēcei pieejams jau vairākus gadu desmitus. Kopumā ir vairāk nekā 300 dažādi medus veidi, kuri iedalāmi vienziēdu un daudzziēdu, un to dažādību veido augu skaits no kuriem bites ievāc nektāru.

Medus sastāvs atspoguļo gan ģeogrāfiskās vietas floru, gan vides vispārējo kvalitāti, kā arī pesticīdu lietošanu lauksaimniecībā. Tāpēc bites un to produkciju var uzskatīt par noteiktas teritorijas piesārņojuma indikatoru. Pieaugošā nepieciešamība pēc pārtikas ir izraisījusi intensīvu pesticīdu lietošanu, lai kontrolētu kukaiņus, nematodes, grauzējus, nezāles un sēnītes. Pašlaik Eiropas valstīs tiek tirgoti >1100 pesticīdi (insekticīdi, akaricīdi, rodenticīdi, fungicīdi un herbicīdi) izmantošanai lauksaimniecības un sabiedrības veselības nozarēs. Pesticīdi, ko izmanto kultūraugiem, var piesārņot bites, kas savāc nektāru un ziedputekšņus uz ziediem, kas savukārt var izraisīt šo toksisko ķīmisko vielu uzkrāšanos medū. Nav izslēgts, ka bišu stropi var būt arī tieši piesārņoti ar pesticīdiem, ja tie tiek lietoti cīņā pret parazītiem. Iepriekšējo BIOR pētījumu rezultāti norāda uz biežu pesticīdu atliekvielu sastopamību medus paraugos, piem., 2022. gada pesticīdu atliekvielu sastopamības novērtēšanai tika analizēti 30 Latvijas izcelsmes medus paraugi. Kopumā 21 no 30 paraugiem (70%) tika detektētas 8 pesticīdu atliekvielas. Starp detektētajiem pesticīdiem ir fungicīdi (fluopirāms, boskalīds, piraklostrobīns, protiokonazols, tebukonazols), insekticīdi (acetamiprīds, tiakloprīds) un herbicīdi (glifosāts). Divi glifosātu saturoši paraugi, kuros konstatētā koncentrācija pārsniedz medū maksimāli pieļaujamo atlieku līmeni (MRL), kas ir 0,05 mg/kg saskaņā ar EK regulu 293/2013.

Kā dabisks produkts ar salīdzinoši augstu cenu, medus jau ilgu laiku ir kļuvis par viltošanas objektu. Medus autentiskums ir ļoti svarīgs gan no komerciāliem, gan veselības aspektiem. Medus viltošanas atklāšana ir sarežģīta, jo šim produktam ir raksturīga dabiskā mainība atkarībā no augu sugas, vides, apstrādes un uzglabāšanas procedūrām. Medus viltošana var notikt, pievienojot neraksturīgas vielas, piemēram, melasi, cietes šķīdumu, glikozi, saharozi, ūdeni un invertētu cukuru, vai mainot fizikāli ķīmiskos parametrus. Medū ir atrodamas gaistošas un daļēji gaistošas vielas (ēteriskās eļļas), kuras piešķir medum aromātu un garšu. Šīs vielas ir ļoti dažādas atkarībā no augu nektāra, bišu sugas, klimata u.c. Gaistošo vielu sastāvs un daudzums ir atkarīgs no medus glabāšanas un jo īpaši sildīšanas apstākļiem. Kopumā dažādos medus paraugos visā pasaulē ir atrastas vairāk kā 600 dažādas gaistošas vielas. Pamatā tās ir: ogļūdeņraži, aldehīdi, augstākie spirti, ketoni, esteri, benzēni (to derivāti- furāns un pirāns) u.c.

Lai novērtētu konvencionāli iegūtā medus autentiskumu, kvalitāti un nekaitīgumu, kā arī lai identificētu Latvijas izcelsmes medus raksturlielumus, projekta ietvaros tika veikts pētījumus vairāku ķīmisko komponentu

noteikšanai. Medus autentiskuma noteikšana tika veikta, nosakot medus sastāvā esošos gaistošos savienojumus ar gāzu hromatogrāfijas metodi un mikro- un makroelementus ar induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas metodi. Pesticīdu atliekvielu noteikšanai tika pielietos divas multi-pesticīdu noteikšanas metodes ar AEŠH-MS/MS un GH-MS/MS un glifosāta noteikšanas metode ar AEŠH-MS/MS.

Darba uzdevumi:

1. Medus autentiskuma noteikšana, veicot medus sastāvā esošo savienojumu analīzi ar gāzu hromatogrāfijas (gaistošie savienojumi) un induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas (mikro un makroelementi) metodēm. Pētījuma rezultātā izveidotās datubāzes sastādīšana, izmantojot testēšanas algoritmu vismaz 20 ārzemju izcelsmes medus paraugu atšķiršanai no Latvijas medus paraugiem.
2. Medus kvalitātes parametru (HMF, cukuru saturs, elektrovadītspējas, ūdens saturs u. c.) noteikšana Latvijas izcelsmes paraugos.
3. Pesticīdu atlieku izplatības monitorings ar masspektrometrijas metodēm (AEŠH-MS/MS un GH-MS/MS katram paraugam) vismaz 30 paraugos. 15 paraugiem veikt glifosāta noteikšanu ar AEŠH-MS/MS metodi.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Medus raksturojums

Medus ir dabīga, salda viela, ko bites ražo no augu nektāra, augu dzīvo daļu sekrēta vai sūcējinspektu izdalījumiem uz augu dzīvajām daļām, kurus tās ievāc, pārveido, nogulsnē, dehidrē, uzglabā un atstāj medus šūnās nobriest un nogatavoties. Pēc iegūšanas izcelsmes medu iedala: ziedu jeb nektāra medus, ko iegūst no augu nektāra, un lapu izsvīduma medus, ko iegūst no sūcējinspektu izdalījumiem uz augu dzīvajām daļām vai no augu dzīvo daļu sekrēta [1]. Medus ir viens no biežāk izmantotajiem pārtikas produktiem cilvēku uzturā, kā arī viens no visvairāk novērtētajiem un vērtīgākajiem dabas produktiem, kas cilvēcei pieejams jau vairākus gadu desmitus. Kopumā ir aptuveni 320 dažādi medus veidi, kuri iedalāmi vienziēdu un daudzziēdu, un to dažādību veido augu skaits no kuriem bites ievāc nektāru. Konkrētajam veidam ir raksturīga sava garša, krāsa, un, protams, smarža. Medus visvairāk tiek ražots tādās valstīs kā Ķīna, Turcija, Argentīna, Ukraina, Meksika un Amerikas Savienotās Valstis [2]. Medus aptuveni līdz 18. gadsimta beigām, kad to pakāpeniski sāka aizstāt ar rūpnieciski iegūtu cukuru, bija vienīgais plaši pieejamais saldinātājs [3]. Vizuāli medus ir raksturojams, kā viskozs un želejveidīgs šķīdums, toties ķīmiski tas ir sarežģīts daudzu organisku un neorganisku savienojumu maisījums, piemēram, cukuru, olbaltumvielu, organisko skābju, minerālvielu un daudzu citu. Medu nav nepieciešams uzglabāt ledusskapī, kā arī tas nekad nesabojājās, ja to uzglabā neatvērtu sausā vietā un istabas temperatūrā [4, 5].

1.2. Medus sastāva un uzturvērtības izvērtējums

Medus ķīmiskais sastāvs ir sarežģīts un ļoti atkarīgs no ievāktā augu nektāra, bišu barības, klimatiskajiem apstākļiem, bišu sugas un daudziem citiem faktoriem. Visbiežāk bišu barība ir dabisks ziedu nektārs, bet bites var tikt piebarotas arī mākslīgi, piemēram, ar cukura sīrupu vai kandiju – biezu, mīkstu cukura masu, kurai var būt pievienoti ziedputekšņi. Kopumā medus var saturēt vairāk nekā 200 dažādas vielas [6].

Medus enerģētiskā vērtība ir aptuveni 304 kcal / 100 g, bet cukura, kuru mēdz aizstāt ar medu, enerģētiskā vērtība ir 400 kcal / 100 g. Kā redzams 1.1. tabulā medus galvenokārt sastāv no ogļhidrātiem un ūdens. Ogļhidrāti veido aptuveni 95 % no medus sausās masas. Galvenie ogļhidrāti medū ir monosaharīdi fruktoze un glikoze, kas sastāda līdz pat 75 % no kopējā ogļhidrātu satura. 100 gramos medus vidēji ir 38 gramu fruktozes, 30 g glikozes un tikai 0,7 gramu saharozes. Vēl no izplatītākajiem ogļhidrātiem medū ir jāatzīmē monosaharīds galaktoze (aptuveni 3 g) un disaharīds maltose (1,4 gramu). Medū kopumā ir konstatēti aptuveni 25 dažādi oligosaharīdi. Lapu izsvīduma medū ir mazāks monosaharīdu, bet lielāks disaharīdu un oligosaharīdu, it īpaši melozitozes un rafinozes, daudzums nekā ziedu medū. Olbaltumvielu (OBV) saturs medū ir aptuveni 0,5%. Galvenokārt tie ir enzīmi un brīvās aminoskābes. No enzīmiem medū visvairāk ir amilāzes, invertāzes un

glikozes oksidāzes. Medū kopumā ir 18 brīvās aminoskābes, bet to koncentrācija ir niecīga. No tām visvairāk ir prolīns, asparagīnskābe, glutamīnskābe un neizstājamā aminoskābe fenilalanīns [7].

1.1. tabula

Medus ķīmiskais sastāvs

Rādītājs	Ziedu medus		Izsvīduma-lapu medus	
	Vidēji, g/100 g	Min – max, g/100 g	Vidēji, g/100 g	Min – max, g/100 g
Ūdens	17	12–20	16	15–20
Cukuri (kopā)	80	58–105	81	48–102
Monosaharīdi:				
fruktoze	38	30–45	32	28–40
glikoze	31	24–40	26	19–32
Disaharīdi:				
saharoze	0,7	0,7–4,8	0,5	0,1–4,7
citi	5,0	2–8	4,0	0,3–22
Trisaharīdi:				
melezitoze	0,8	0,5–6	4,0	0,3–22
citi	0,5		1,0	0,1–6
Oligosaharīdi:	3,1	0,5–1	10	0,1–6
Minerālvielas	0,2	0,1–0,5	0,9	0,6–2,0
Aminoskābes, OBV	0,3	0,2–0,4	0,6	0,4–0,7
Organiskās skābes	0,5	0,2–0,8	1,1	0,8–1,5
pH	3,9	3,5–4,5	5,2	4,5–6,5

Vitamīnu un minerālvielu daudzums medū ir niecīgs. No uzturvērtības viedokļa, kā būtiskākās minerālvielas var minēt hromu, mangānu un selēnu, bet no vitamīniem visvairāk ir B grupas vitamīnu. Medus satur 0,3–25 mg/kg holīna un 0,06–5 mg/kg acetilholīna. Holīns ir nozīmīgs kardiovaskulārajām un smadzeņu funkcijām, kā arī šūnu membrānas sastāvdaļa, bet acetilholīns darbojas kā neurotransmiters [7].

Polifenoli ir nozīmīga ķīmisko savienojumu grupa, jo tiem piemīt antioksidantu īpašības. Kopējais fenolu daudzums, kas variē dažāda veida medū ir no 56 līdz 500 mg/kg medus. Galvenokārt tie ir flavanoīdi (kvertēcīns, luteolīns, apigenīns, galangīns, kaempferīds), fenolskābes un fenolskābju atvasinājumi. Flavanoīdu daudzums variē no 60 līdz 460 µg/100 g atkarībā no medus veida. Tumšākā medū ir lielāks antioksidantu daudzums nekā gaišākā medū [8,9]. Pētījumā, kur tika analizēts antioksidantu daudzums dažādas izcelsmes medus paraugos, Ilinoisas griķu medū, kas bija tumšākais no analizētajiem paraugiem, antioksidantu koncentrācija bija 20 reizes lielāka nekā gaišākajā analizētajā medū – Kalifornijas salviju medū. Ja daļu no ikdienā patērētajiem saldinātājiem aizvietotu ar medu, tas radītu antioksidantu pieaugumu cilvēku uzturā [9].

Medus sastāvā esošās uzturvērtības tiek uzskatītas par ļoti efektīvām ar lielu potenciālu kalpot kā ārstnieciskam preparātam, ne tikai tautas medicīnā, bet arī klīnisko gadījumos, lai cīnītos pret iekaisumu, infekciju izraisītājiem, piemēram, baktērijām un sēnītēm, kā arī klepu (astmu), brūču dziedēšanu. Tam ir arī

liela nozīme reproduktīvās sistēmas uzlabošanai. Medus ir vienīgais naturālais produkts, kam pieder visas iepriekš minētās īpašības [4]. Pirmās ziņas par medus antibakteriālajām īpašībām ir saglabājušās no 1982. gada. Viens no vērtīgākajiem medus veidiem ir mānukas medus (*Leptospermum scoparium*), kas izrāda inhibējošu iedarbību pret 60 baktēriju sugām, kā arī viršu (*Erica arborea*), rapšu (*Brassica napus*), ēdamā kastaņa (*Castanea sativa*), akācijas (*Fabaceae acacia*) un vairāki daudziedu medi. Pētījumi apstiprina medus antibakteriālās īpašības pret dažādām baktēriju izraisītām slimībām, piemēram, septicēmiju (*Proteus spp.*, *Serratia marcescens* u.c.), urīnceļu un brūču infekcijām (*E. Coli*, *P. aeruginosa*) un infekcijām, kas saņemtas veselības aprūpes laikā (*S. Aureus*). Galvenie faktori, kas norāda uz medus antimikrobiālajām īpašībām, ir zems ūdens saturs un pH (skābā vide), zems olbaltumvielu saturs, viskozitāte, kas ierobežo izšķīdušā skābekļa un citu vielu daudzumu medū. Šo iemeslu dēļ netiek veicināta sēnīšu un baktēriju augšana [4, 5, 10].

Latvijas ģeogrāfiskais stāvoklis ir labvēlīgs augstvērtīga medus iegūšanai. Mērenā klimata zonas jaukto koku meži, kas mijas ar plašiem siliem, dabiskajām un palieņu pļavām, krūmājiem, purviem un virsājiem, ir lieliska nektāraugu mājvieta. Nektāraugu daudzveidība un to kvalitāte ir galvenais priekšnosacījums ievāktā medus kvalitātei. Turklāt ziemeļu reģionos, arī Latvijā, nektāraugu īsajā ziedēšanas laikā nektārs izdalās koncentrētāks un bagātāks ar bioloģiski aktīvām vielām nekā dienvidu reģionos [11].

1.3. Medus viltošana

Tā kā medus ir unikāls dabīgs līdzeklis ar antibakteriālām īpašībām un patīkamu saldu garšu, arī tā vērtība tirgū ir salīdzinoši lielāka nekā citiem saldinātājiem, kā, piemēram, cukurniedru, cukurbiešu sīrupiem. Aizvien biežāk lētāku cukuru sīrupi medum tiek pievienoti rūpnieciski, tādējādi izmainot medus īpašības. Medus tik ātri nesacukurojas, ir mazāk viskozs, vizuāli patīkamāks patērētājiem [12].

Izplatītākie apzināti pievienotie piemaisījumi medum ražošanas gaitā ir glikozes, saharozes sīrupi no cukurbietēm vai cukurniedrēm, kā arī inverto cukuru sīrupi. Pievienojot medum inverto cukuru sīrupu, tiek panākts tuvākais pakaļdarinājums dabīgam medum, padarot šādu viltojumu grūtāk nosakāmu, izmantojot tautsaimniecības metodes un vienkāršākās laboratorijas metodes [13]. Vīnogu sīrups tiek pagatavots no svaigas vīnogu sulas, ietvaicējot to līdz 20-25% no sākotnējā tilpuma. Cukurniedru sīrupu pagatavo saberžot cukurniedres, uzsildot, dekantējot, filtrējot un atkārtoti sildot līdz tiek iegūts tumšam medum līdzīgs produkts, kura sastāvā ir apmēram 20% ūdens. Palmu sīrupu iegūst iegriežot palmai centrālajā mezglā stumbra galā, notecinot sulu, kuru ietvaicē līdz 12,5-20% no sākotnējā svara. Rezultātā iegūst brūnas krāsas sīrupu ar augstu viskozitāti un patīkamu aromātu. Šādus izstrādājumus mēdz dēvēt par invertcukura krēmiem. Sīrupus mēdz pievienot medum netieši, t.i., barojot bites jau ar gatavu sīrupu [14].

Dārgu medu mēdz viltot, pievienojot lētāku medu. Akācijas medus (*Robinia pseudoacacia*) ir dzeltenīgi caurspīdīgs ar skābenu garšu, un tas vāji kristalizējas. Rapšu medus, kas iegūts no rapšu ziediem, ir salds, gaišas

krāsas medus, kas viegli kristalizējas. Tā kā rapša medus krāsa ir līdzīga akācijas medus krāsai, tas ir izplatīts piemaisījums akācijas medus viltošanā. Šāda medus autentiskuma apstiprināšana ir visai sarežģīts process [15].

Tiek izmantotas dažādas metodes, kas ļauj izdarīt secinājumus par medus autentiskumu: vieglo stabilo izotopu attiecību masspektrometrija (IRMS), gāzu hromatogrāfija, augsti efektīvā šķīdumu hromatogrāfija, augstas izšķirtspējas anjonu apmaiņas hromatogrāfija, tuvā infrasarkanā spektra spektroskopija, kodolu magnētiskā rezonanse, Ramana spektroskopija, ultra augsti efektīvā šķīdumu hromatogrāfija tandēmā ar kvadrupola lidojuma laika masspektrometriju. Pēdējā desmitgadē visplašāk izmantotā metode ir IRMS, ar kuru iespējams noteikt medus viltošanu ar cukurniedru vai kukurūzas cukuriem. Lai izdarītu secinājumus par medus autentiskumu, izmantojot IRMS, ir nepieciešams medū esošos cukurus atdalīt no proteīniem un noteikt attīrītā proteīna un medus parauga $\delta^{13}\text{C}$ vērtības [16].

1.4. Pesticīdu atliekvielu sastopamība medus paraugos

Eiropas medus bitēm (*Apis mellifera*) ir svarīga loma ne tikai dažādu biškopības produktu ieguvē, bet arī vides ekosistēmas līdzsvara nodrošināšanā. Tās ne vien sniedz plašu produktu klāstu – medu, vasku, ziedputekšņus, bišu maizi, bet arī pilda būtisku lomu augu apputeksnēšanā. Līdz ar to pesticīdu lietošana rada būtisku apdraudējumu ne tikai patērētāju veselībai, bet arī bišu koloniju dzīvotspējai, kas, savukārt var novest pie nopietnām ekoloģiskām problēmām. Tādējādi, pesticīdu kontrole biškopības produktos ir svarīga arī bišu dzīvotspējas un ekosistēmas nemainīguma nodrošināšanā. Piesārņojuma izplatību biškopības produktos var izmantot arī kā vides piesārņojuma indikatoru. *Apis mellifera* ir visā pasaulē izplatīti apputeksnētāji, kas var kalpot kā nepārtraukta biomonitoringa suga. Barības meklēšanas laikā medus bites nonāk saskarē ar dažādiem piesārņotājiem un nogādā tos stropos. Veicot biškopības produktu analīzi, iespējams kvantitatīvi noteikt piesārņotāju daudzumu. Lai gan individuāli bites ir neaizsargātas pret vides stresa faktoriem, medus bišu saime kopumā ir izturīga un var uzkrāt piesārņotājus vai reaģēt uz tiem, nesabrūkot. Tas ļauj veikt ilgtermiņa bišu koloniju monitoringu, iegūstot datus konkrētā laikā un ģeogrāfiskajā apgabalā.

Viens no iespējamajiem ceļiem, kā pesticīdi nonāk medū, ir tieša bišu koloniju apstrāde ar pesticīdu preparātiem, lai atbrīvotos no kaitēkļiem vai slimībām. Latvijā viena no izplatītākajām bišu slimībām ir varroze. Varroze ir varru jeb *Varroa destructor* parazitisko ērcu izraisīta bišu slimība, kas parazitē bišu saimēs visā pasaulē. Šīs slimības rezultātā tiek novājināts bites organisms, samazinās gan iegūtās produkcijas apjoms, gan apputeksnēto kultūraugu daudzums. Šo iemeslu dēļ varrozes apkarošanai ir būtiska nozīme modernajā biškopībā. Viens no efektīvākajiem paņēmieniem cīņai ar varrozi ir sintētisko pesticīdu izmantošana. Starp varrozei lietotajiem akaricīdiem ir piretroīdi – fluvalināts, flumetrīns un akrinatrīns, formamidīns – amitrāzs, organofosfāti – kumafoss, kā arī cimiazols, fenpiroksimāts un bromopropilāts [17]. No minētajiem Latvijā reģistrēti tikai fluvalinātu (*Apistan*) un flumetrīnu (*Bayvarol*) saturoši preparāti [18]. Lai gan šiem līdzekļiem raksturīga augsta efektivitāte, pēdējos gados to izmantošana arvien sarūk. Galvenais iemesls ir rezistences

veidošanās. Latvijas bitenieki arvien biežāk izvēlas alternatīvas metodes cīņai ar varrozi, piemēram, ārstēšanu ar timolu vai dažādām organiskām skābēm [17].

Ietekmes ziņā nozīmīgāks pesticīdu piesārņojuma avots medū ir tieši ārējie avoti – ar pesticīdiem apstrādātas lauksaimniecības kultūras, kur bites ievāc medu. Lauksaimniecībā izmantojamo pesticīdu klāsts ir ļoti plašs, tādēļ arī to ietekme uz bitēm ir atšķirīga. Vieni no kaitīgākajiem pesticīdiem bitēm ir neonicotinoīdi. Neonicotinoīdi ir insekticīdi – paredzēti nevēlamu kukaiņu apkarošanai. Šī iemesla dēļ tie nodara kaitējumu arī bitēm. Neonicotinoīdi ir sistemātiskie pesticīdi – tie absorbējas un izplatās visās auga daļās, tajā skaitā putekšņos un nektārā. Pirmo reizi Eiropas Savienībā neonicotinoīdi reģistrēti 2005. gadā un tos galvenokārt lietoja sēklu kodināšanai. 2013. gadā izmantošanai ES tika apstiprināti pieci neonicotinoīdi – imidakloprīds, tiametoksāms, klotianidīns, acetamiprīds un tiakloprīds. Tomēr jau neilgi pēc tam, pamatojoties uz Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādes (EFSA) riska izvērtējumu, tika ierobežota klotianidīna, imidakloprīda un tiametoksāma lietošana. Riska izvērtējumā tika konstatēts, ka neonicotinoīdu ietekmē bitēm pasliktinās mācīšanās spēja, ir apgrūtināta orientēšanās, līdz ar to pazeminās medus vākšanas efektivitāte. Tāpat ir pierādījumi, ka neonicotinoīdi ietekmē reproducēšanās efektivitāti [19]. Sākotnējie neonicotinoīdu lietošanas ierobežojumi attiecās uz ziedošām kultūrām, kas pievilcīgas bitēm, piemēram, kukurūza, rapsis un saulespuķes. Balstoties uz turpmākiem pētījumiem, 2018. gadā tika pilnīgi aizliegta minēto trīs neonicotinoīdu izmantošana ārpus siltumnīcām, savukārt 2020. gadā tika aizliegta vēl viena neonicotinoīda – tiakloprīda lietošana. Līdz ar to no pieciem sākotnējiem neonicotinoīdiem šobrīd ES atļauts lietot tikai acetamiprīdu, jo tam raksturīgs zems risks bitēm [20].

Iepriekšējo gadu BIOR pētījumu rezultāti norādīja uz biežu pesticīdu atliekvielu sastopamību medus paraugos, piem., 2020. gadā veiktajā pētījumā katrā no 15 testētajiem medus paraugiem tika konstatētas pesticīdu atliekvielas, un trīs paraugos glifosāta atliekvielas pat pārsniedza maksimāli pieļaujamo normu (MRL), kas ir 0,05 mg/kg saskaņā ar Regula (EU) 293/2013 [21]. 2021. gadā 24 no 50 medus paraugiem tika detektēti 9 pesticīdu atliekvielas, no kurām septiņas pesticīdu atliekvielas bija detektētas ultra-zemā koncentrāciju līmenī, kas ir ng/kg parauga. Lai gan konstatētās pesticīdu atliekvielas pārsvarā bija niecīgas, viens no medus paraugiem saturēja glifosāta atliekvielas virs maksimāli pieļaujamās normas [22]. Līdzīgi arī 2022. gadā veiktajā pētījumā no analizētajiem 40 medus paraugiem, pesticīdu atliekvielas tika konstatētas 23 paraugos (58 %). No tiem 13 paraugos tika konstatēta viena pesticīdu atliekviela, 4 paraugos – divas atliekvielas, 5 paraugos – trīs atliekvielas un vienā paraugā – četras atliekvielas. Kopumā medus paraugos tika konstatētas 8 dažādu pesticīdu atliekvielas un visaugstākie līmeņi konstatēti glifosāta gadījumā – vienā paraugā noteiktais daudzums sasniedza 0,20 mg/kg, kas pārsniedza Eiropas Savienībā noteikto MRL biškopības produktos [23]. Iepriekšējo gadu pētījumos iegūtie rezultāti ir apkopoti 1.2. tabulā.

Pesticīdu izplatība Latvijas medū (BIOR pētījumu dati)

Gads	2019 [24]		2020 [21]		2021 [22]		2022 [23]	
Analizēto paraugu skaits	20		15		50		40	
Pesticīdus saturoši paraugi	16 (80%)		15 (100%)		24 (48%)		23 (58%)	
Neatbilstoši paraugi	0 (0%)		3 (20%)		1 (2%)		1 (2,5%)	
Pesticīds	Detektēšanas biežums	Diapazons, mg/kg	Detektēšanas biežums	Diapazons, mg/kg	Detektēšanas biežums	Diapazons, mg/kg	Detektēšanas biežums	Diapazons, mg/kg
Tiakloprīds	11 (55%)	0,0024-0,036	13 (87%)	0,003-0,033	13 (26%)	0,0017-0,0085	8 (20%)	0,0015-0,028
Glifosāts	5 (25%)	0,016-0,040	7 (47%)	0,010-0,35	7 (14%)	0,010-1,4	7 (18%)	0,013-0,20
Fluopirāms			1 (7%)	0,016	9 (18%)	0,0010-0,011	1 (3%)	0,0026
Tebukonazols	2 (10%)	0,0010-0,0012			3 (6%)	0,0027-0,0054		
Karbendazīms			1 (7%)	0,005	1 (2%)	0,0041		
Protiokonazols					2 (4%)	0,0017-0,0069		
Acetamiprīds					1 (2%)	0,038	15 (38%)	0,0023-0,026
Boskalīds	2 (10%)	0,0031-0,010					4 (10%)	0,0011-0,0027
Dimetoāts					1 (2%)	0,0022		
Piraklostrobīns					1 (2%)	0,0031	1 (3%)	0,0012
Tiametoksāms	2 (10%)	0,0011-0,0018					1 (3%)	0,0016
Amitrāzs*							3 (8%)	0,015-0,027

* amitrāzs, tostarp amitrāza veidā izteikti metabolīti, kas satur 2,4-dimetilanilīnu

1.5. Viegli gaistošo savienojumu pielietošana medus izcelsmes noteikšanā

Gaistošie organiskie savienojumi (GOS) ir plaša organisko ķīmisko vielu klase ar zemu viršanas temperatūru. Lai gan medus galvenokārt sastāv no cukuriem, ūdens un citām negaistošām sastāvdaļām, tas var saturēt arī nelielu daudzumu GOS, kas medū nokļūst no dažādiem avotiem, piemēram, nektāra, ko bites savāc no ziediem un apkārtējās vides faktoriem. Šie savienojumi spēj ietekmēt medus aromātu un garšu. Daži izplatītākie medū atrodamie GOS ir terpēni, alifātiskie ogļūdeņraži un fenolu atvasinājumi, kuru sastāvs var atšķirties atkarībā no medus ziedu avota un ģeogrāfiskās izcelsmes. GOS klātbūtne medū var tikt izmantota, lai vērtētu medus kvalitāti, botānisko izcelsmi un autentiskumu [25]. Saskaņā ar šajā pētījumā izmantoto medus paraugu botānisko izcelsmi, raksturīgākie GOS katram vienzienu medus veidam apkopoti 1.3. tabulā.

1.3. tabula

Literatūras avotos minētie GOS viršu, liepu, eikalipta, lavandas, akācijas un timiāna medū

Botāniskā izcelsme	Raksturīgākie gaistošie organiskie savienojumi	Literatūras avots
Virši	Fenilacetaldehīds, kanēļskābe, sviestskābe, dimetiltrisulfīds, heksilheksanoāts, acetoīns, α -izoforons, benzilspirts, 2-feniletanols	[26], [27]
Liepa	Dimetilstirols, furfurols, metilstirols, p-metilacetofenons, 8-p-mentēn-1,2-diols, trans- β -damascenons, 4-vinilguajakols, linalols, cis-rozes oksīds (<i>cis-rose oxide</i>), 2-acetil-1-pirolīns	[28], [29]
Eikalipts	Nonanāls, dekanāls, fenilacetaldehīds, p-kumēns, borneols, linalols, acetoīns, 3-hidroksi-5-metil-2-heksanons, 2-hidroksi-5-metil-3-heksanons	[30], [31]
Lavanda	Heksanāls, heptanāls, fenilacetaldehīds, feniletanols, 2,3-butāndiols, n-heksanols, furfurols, nonanāls, n-heksanāls	[25], [32]
Akācija	cis-linalola oksīds, 3-metil-3-buten-1-ols, heptanāls, baldriānskābe, etiķskābe	[33]
Timiāns	Etenilfenilacetāts, α -hidroksibenzolpropānskābe, timols, vanilīns, 3,4,5-trimetoksibenzaldehīds, 3,4-dimetoksibenzaldehīds, 2,3-butāndions	[34], [35]

1.6. Elementu sastāvs medū

Lai gan medus galvenokārt satur ūdeni, ogļhidrātus un dažādas organiskas vielas, arī makroelementu un mikroelementu saturam var būt ietekmē uz medus organoleptiskajām īpašībām. Elementu sastāvu medū ietekmē vairāki faktori. Pirmkārt, to nosaka medus izejvielu veids - ziedu medus vai izsvīduma-lapu medus. Salīdzinot abus medus veidus, izsvīdumu-lapu medū makroelementu un mikroelementu saturs būs augstāks par ziedu medu. Otrkārt, elementu saturu ietekmē arī medus ģeogrāfiskā un botāniskā izcelsme. Ņemot vērā, ka minerālvielas tiek pārnestas no augsnes uz augiem, tieši augsnē esošo

minerālvielu profils lielā mērā nosaka medū esošo elementu saturu. Pateicoties tam, elementu saturu medū var izmantot, lai daļēji raksturotu parauga ģeogrāfisko izcelsmi. Papildus šiem faktoriem, arī biškopības prakse, apkārtējās vides piesārņojums, mēslošanas līdzekļu izmantošana un medus pārstrādē pielietotās tehnoloģijas var ietekmēt atsevišķu minerālvielu saturu medū [36-38].

Ņemot vērā dažādu elementu nozīmību cilvēka fizioloģijā, šajā pētījumā izmanto šādu elementu klasifikāciju:

- makroelementi (Ca, K, Mg, Na, P, Cl un S);
- mikroelementi (Fe, Zn, Cu, Cr, Se, Co, Mg, Mn, V, Sn, Ni, B un Li);
- smagie metāli un toksiskie elementi (As, Cd, Hg, Pb);
- citi elementi, piemēram, retzemju elementi (Sc, Y, La, Ce u.c.) un citas ķīmisko elementu apakšklases, kas maz sastopamas bioloģiskos objektos, tajā skaitā medū.

Kopējais minerālvielu saturs medū ir salīdzinoši zems un mainīgs. Parasti tas ir 0,1–0,7% atkarībā medus veida un izcelsmes. Saskaņā ar apjomīgo apskata rakstu, kas 2015. gadā publicēts žurnālā *“Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety”*, medū visizplatītākais metāliskais elements ir K, kas veido aptuveni 45–85% no kopējā makroelementu profila. Citi elementi, kas plaši sastopami medū un pārsniedz koncentrāciju 1 mg/kg, ir Na, Ca, P, S un Mg [36]. Šo elementu koncentrāciju sadalījums medus paraugos no dažādām Eiropas valstīm ir apkopots 1.4. tabulā.

1.4. tabula

Dažādu makroelementu (Na, K, Ca, Mg, P un S) saturs medus paraugos no dažādām Eiropas valstīm (mg/kg)

Valsts	²³ Na	³⁹ K	⁴⁴ Ca	²⁴ Mg	³¹ P	³² S
Bulgārija	7,2–16	105–1628	32–110	6,0–97	24–124	12–41
Francija	–	–	8,9–130	3,6–69	84–354	9,6–118
Itālija	6,1–63	205–2640	9,1–403	3,9–65	–	–
Polija	6,8–131	12–740	28–61	2,8–145	36–571	–
Spānija	56–152	183–5570	15–202	24–1080	68–205	28–54

2. EKPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Medus kvalitātes novērtējuma metodes

Latvijas izcelsmes medus autentiskuma, kvalitātes un nekaitīguma novērtējumam tika pielietotas septiņas Institutā BIOR akreditētas analītiskās metodes:

- Fruktozes, glikozes un saharozes noteikšana ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju (§ 64 LFGB L 40.00-7);
- Mitruma noteikšana ar refraktometrisko metodi (IHC 1:2009);
- Elektrovadītspējas noteikšana (IHC 2:2009);
- pH un brīvā skābuma noteikšana ar titrēšanu līdz pH 8,3 (IHC 4.1:2009);
- Diastāzes aktivitātes (skaitļa) noteikšana pēc Phadebas (IHC 6.2:2009);
- Ūdenī nešķīstošo vielu noteikšana (IHC 8:2009);
- 5-(Hidroksimetil)furfuola (HMF) noteikšana medū ar šķidrums hromatogrāfiju (BIOR-T-012-184-2016).

2.2. Medus nekaitīguma novērtējuma metodes

Medus nekaitīguma novērtēšanai tika testētas pesticīdu atliekvielas. Testēšanai tika pielietotas sekojošas laboratorijā akreditētas metodes: pesticīdu noteikšanas multi-metode ar šķidrums un gāzu hromatogrāfiju – tandēma masspektrometriju (LVS EN 15662:2018) un vienas vielas metode glifosāta noteikšanai augu un dzīvnieku izcelsmes produktos ar šķidrums hromatogrāfiju – tandēma masspektrometriju (BIOR-T-012-145-2013).

2.3. Medus autentiskuma noteikšana metodes

Medus autentiskuma noteikšanai, tika analizēti mikro- un makroelementi, kā arī viegli gaistošie savienojumi. Elementu noteikšanai pielietota induktīvās plazmas masspektrometrijas metode (BIOR-T-012-148-2013).

Medus autentiskuma noteikšanai, nosakot medus sastāvā esošo viegli gaistošo savienojumu, tika izstrādāta GH-MS metode.

Reāģenti un materiāli

- Nonāns (ACS tīrības pakāpes, ≥99,0%);

- Dejonizēts ūdens (iegūts no Milli-Q attīrīšanas sistēmas);
- Heksāns (AEŠH tīrības pakāpes, $\geq 95\%$);
- Dietilēteris (ACS tīrības pakāpes, $\geq 99,0\%$);
- Nātrija hlorīds (ACS tīrības pakāpes, $\geq 99,0\%$);
- Bezūdens magnija sulfāts (ACS tīrības pakāpes, $\geq 99,0\%$);
- 1,5 mL *Eppendorf* tipa centrifūgas stobriņi;
- 15 mL polipropilēna centrifūgu stobriņi;
- 20 μ L, 200 μ L, 1 mL un 5 mL automātisko pipešu uzgaļi.

Aparatūra un trauki

- Automātiskās pipetes ar maināmu tilpumu 20 μ L, 200 μ L, 1 mL un 5 mL;
- GH-MS autosamplera pudelītes ar 250 μ L ieliktnīšiem;
- Analītiskie svāri Kern 770 ar precizitāti 0,0001 g;
- Orbitālais maisītājs (BioSan);
- Centrifūga ar apgriezīenu skaitu vismaz 3500 apgriezīeniem minūtē;
- Ultraskaņas vanna (Cole-Parmer 8890).

Paraugu sagatavošana

Kvantitatīvi pārnes 2,00 \pm 0,05 gramus medus parauga uz 15 mL polipropilēna stobriņu un atšķaida ar 2 mL dejonizēta ūdens. Medus paraugam pievieno 100 \pm 10 mg bezūdens magnija sulfāta, 2 mL n-heksāna:dietilētera (1:2, t/t) maisījuma un 1 μ L nonāna. Polipropilēna stobriņu hermētiski noslēdz ar korķi un ievieto ultraskaņas vannā uz 15 minūtēm. Pēc noteiktā laika, ekstraktam papildus pievieno 2 mL piesātinātu nātrija hlorīda šķīdumu (36 g NaCl uz 100 mL ūdens), sakrata un centrifugē pie 3500 apgriezīeniem minūtē. Tālāk, 1 mL no augšējā organiskā slāņa uzmanīgi pārnes uz 5 mL tumšā stikla pudelīti. Ekstrakciju atkārtoti ar 2 mL n-heksāna:dietilētera (1:2, t/t) maisījuma. Otrajā ekstrakcijas ciklā ultraskaņas ekstrakcijas un centrifugēšanas ilgums tiek saglabāts tāds pats, kā pirmajā ciklā, bet papildus netiek pievienots piesātinātā nātrija hlorīda šķīdums. Pēc slāņu atdalīšanas ar centrifūgas palīdzību, 1 mL no augšējā organiskā slāņa apvieno ar pirmajā ekstrakcijas ciklā iegūto ekstraktu. Ņemot vērā, ka dietilēteris ir higroskopisks šķīdinātājs, apvienoto ekstraktu nepieciešams žāvēt, lai sekmīgi varētu realizēt paraugu analīzi ar gāzu hromatogrāfiju apvienojumā ar masspektrometriju (GH-MS). Žāvēšanu veic, apvienotajiem ekstraktiem pievienojot 200 mg bezūdens nātrija sulfāta un maisot 15 sekundes uz orbitālā maisītāja. Visbeidzot, 1 mL no izžāvētā gala ekstrakta pārnes uz 1,5 mL *Eppendorf* tipa centrifūgas stobriņu,

centrifugē 10 minūtes pie 3500 apgriezieniem minūtē un 200 µL pārnes uz GH-MS autosamplera pudelīti. Ekstraktus pirms analīzes uzglabā -20 °C saldētavā.

Instrumentālā analīze

Viegli gaistošo savienojumu analīzei tika izmantots Hewlett Packard 5973 masspektrometrs apvienojumā ar HP 6890 gāzu hromatogrāfu. Savienojumu hromatogrāfiskai atdalīšanai tika izmantota ZB-624 60 m × 0,26 mm × 1,4 µm (Phenomenex) ar plūsmas ātrumu 1 mL/min (nesējgāze – hēlijs). Gāzu hromatogrāfa temperatūras programma atspoguļota 1. tabulā. Injektora parametri bija sekojoši:

- injektora temperatūra: 250 °C;
- injektora režīms: ar plūsmas dalīšanu (*split*);
- plūsmas dalīšanas attiecība: 1 pret 5;
- šļirces skalošanas šķīdinātāji: acetons un heksāns;
- pārejas līnijas temperatūra: 280 °C;
- injekcijas tilpums: 2 µL.

Savienojumu jonizācija tika panākta ar elektronu triecienu jonizācijas avotu, piemērojot 70 eV elektronu enerģiju. Masas spektrs tika uzņemts 20-250 m/z¹ diapazonā pilnajā skenēšanas režīmā no 5 līdz 20 minūtei.

2.1. tabula

Gāzu hromatogrāfa temperatūras programma

Sākuma T, °C	Beigu T, °C	Ātrums, °C/min	Ilgums, min	Kopējais laiks, min
35	35	0	4,00	4,00
35	50	4	3,75	7,75
50	225	10	17,50	25,25
225	225	0	5,00	30,25

2.4. Pētījumā iekļauto ārzemju paraugu apraksts

Viegli gaistošo savienojumu un elementu analīze kopumā tika veikta 20 medus paraugiem no dažādām izcelsmes valstīm un botānisko izcelsmi. Paraugu botāniskā izcelsme tika noteikta nevis ar ziedputekšņu analīzes palīdzību, bet atsaucoties uz medus iepakojumā norādīto informāciju. Informācija par paraugiem apkopota 2.2. tabulā.

¹ masas-lādiņa attiecība, no Angļu val. *mass-to-charge ratio, m/z*

Pētījumā iekļauto paraugu saraksts

Parauga kods	Izcelsmes valsts	Botāniskā izcelsme
s1	Francija	Dažādu ziedu medus
s2	Francija	Virši
s3	Francija	Liepziedi
s4	Francija	Eikalipts
s5	Francija	Dažādu ziedu medus
s6	Vācija	Dažādu ziedu medus
s7	Vācija	Dažādu ziedu medus
s8	Grieķija	Lavanda
s9	Grieķija	Timiāns
s10	Grieķija	Timiāns, priede
s11	Grieķija	Dažādu ziedu medus, akācija, priede
s12	Vācija	Akācija
s13	Francija	Lavanda
s14	Vācija	Akācija
s15	Lielbritānija	Nezināms
s16	Lielbritānija	Nezināms
s17	Kirgizstāna	Nezināms
s18	Kirgizstāna	Nezināms
s19	Kirgizstāna	Nezināms
s20	Kirgizstāna	Nezināms

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Fizikāli-ķīmisko parametru izvērtējums medus paraugos

Pētījuma gaitā tika izvērtēti sekojoši medus kvalitātes rādītāji: pH, elektrovadītspēja, mitrums, brīvās skābes, diastāzes skaitlis, hidroksimetilfurfuols, ūdenī nešķīstošās vielas un cukuru saturs. Medus atbilstības izvērtēšanas kvalitātes rādītāji, kas norādīti MK noteikumos Nr. 251 "Kvalitātes, klasifikācijas un papildu marķējuma prasības medum" un medus paraugu testēšana rezultāti ir apkopoti 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Medus sastāva rādītāju apkopojums

Parametrs	pH	Mitrums	Diastāzes skaitlis	Saharozs	Reducējošie cukuri	Brīvais skābums	Hidroksi- metilfurfuols	Elektro- vadītspēja	Ūdenī nešķīstošās vielas
Mērvienība	-	%	<i>Schade</i> skalās vienībās	%	%	mekv/kg	mg/kg	mS/cm	g/100g
<i>N</i>	64	289	252	146	99	108	134	142	43
<i>N < LOQ</i>	-	-	-	119	-	-	57	-	7
<i>Minimālais</i>	3,7	9,4	11	1,0	58	4,3	1,0	0,12	0,001
<i>Maksimālais</i>	6,3	21	116	3,8	78	47	8,5	18	0,22
<i>Vidējais lielums</i>	4,6	16	36	1,8	67	21	2,3	0,75	0,021
<i>Mediāna</i>	4,4	16	33	1,5	67	22	1,9	0,61	0,010
<i>Norma</i>	-	< 20	> 8	< 5	> 60	< 80	< 40	< 0.8 > 0.8	< 0,1
<i>Neatbilstošo paraugu skaits*</i>	-	1	0	0	0	0	0	-	1

* Ņemot vērā metodes nenoteiktību

Kopumā 2 medus paraugi neatbilda noteiktajām prasībām, pārsniedzot mitruma un ūdenī nešķīstošo vielu daudzumu.

Analizētajos medus paraugos tika konstatēts vidēji 16 % ūdens saturs, minimālais mitruma rādītājs ir 9,4 % un maksimālais – 20,6 %. Piemērojot MK noteikumos Nr. 251 noteiktās prasības par pieļaujamo ūdens saturu medū, tika secināts, ka 1 paraugs, kura noteiktā koncentrācija paraugā bija $20,6 \pm 0,4$ % neatbilst normai, kas ir 20%. Paaugstināts ūdens daudzums, veicina medus rūgšanu.

Diastāze ir viens no medus fermentiem, ko medus pagatavošanas procesā nektāram pievieno bites. Diastāzes skaitlis ir mazs, ja bites barotas ar cukursīrupu, medus ir pārķarsēts vai ilgi glabāts. Medu uzglabājot, pēc 3-4 gadiem tā fermentu aktivitāte samazinās apmēram divas reizes. Fermentu aktivitāte

kalpo kā medus svaiguma rādītājs un pārkarsēšanas indikators. Pētījumā analizēto medu raksturo plaša diapazona diastāzes skaitlis – no 11,3 līdz 116 *Schade* jeb *Gotes* vienībām ar vidējo rādītāju 36 *Schade* vienības, kopumā norādot uz medus svaigumu un dabīgumu.

Saharozē ir disaharīds, kura daudzums dažādās medus šķirnēs var būt atšķirīgs, līdz pat 5% dabiskā medū. No 146 pētītajiem paraugiem 119 paraugos saharozes saturs bija zemāks par 1% un 27 medus paraugos tā saturs variēja no 1,0 līdz 3,8 %, iekļaujoties MK noteikumos Nr. 251 noteiktai prasībai par saharozes daudzumu līdz 5%.

Bišu siekalu dziedzera fermenta invertāzes ietekmē notiek saharozes inversija – tā sašķeļas glikozē un fruktozē, kurus apzīmē par reducējošiem cukuriem. Medum nogatavojoties, gandrīz visa saharozē pārveršas glikozē un fruktozē. Parasti dabiskajā medū ir no 65 līdz 75% reducējošo cukuru. Glabāšanas procesā saharozes daudzums medū var samazināties pašinversijas rezultātā, ko veic medū esošie fermenti un organiskās skābes. Testētajos medus paraugos reducējošo cukuri tika konstatēti no 58 līdz 78%, ar vidējo vērtību 67%, ņemot vērā metodes mērījumu paplašināto nenoteiktību visi rezultāti ir atbilstoši MK noteikumiem Nr. 251, kur norādīts, ka reducējošo cukuru daudzumam jābūt lielākam par 60%.

Medū atrodamas organiskās un neorganiskās skābes, kurām ir liela nozīme medus aromāta un garšas veidošanā. Medus paraugos konstatētais brīvo skābju daudzums ir no 4,3 līdz 47 mekv/kg ar vidējo vērtību 21 mekv/kg. Visi paraugi atbilst MK noteikumu Nr. 251 prasībām.

Medus elektrovadītspēju nosaka medū esošo minerālvielu koncentrācija. Pieļaujamā elektrovadītspēja medū vai medus maisījumos ir līdz 0,8 mS/cm. Pētījumā testētajos medu paraugos elektrovadītspēja ir no 0,12 līdz 18 mS/cm, ar mediānas vērtību 0,61 mS/cm. Vienā medus paraugā elektrovadītspēja bija virs 18 mS/cm, kas norāda, ka medus uzskatāms par lapu vai izsvīdumu medu.

Viens medus paraugs no 47 testētajiem uzrādīja paaugstinātu ūdenī nešķīstošo vielu saturu, kurš atbilstoši MK noteikumiem Nr. 251 nedrīkst pārsniegt 0,1g / 100g.

Hidroksimetilfurfuols jeb HMF ir cukuru termiskās šķelšanās produkts. HMF daudzums medū ir medus svaiguma un dabiskuma rādītājs. Tikko sviestā dabiskā medū HMF tikpat kā nav konstatējams. Augsts HMF saturs norāda uz augstā temperatūra sildītu vai ilgi glabātu medu. HMF svaigā medū pieaug atkarībā no pH vērtības un uzglabāšanas temperatūras – apmēram par 2-3 mg/kg gadā. Uzglabājot medu 21°C temperatūrā, gada laikā HMF pieaug līdz 20 mg/kg. Augsts HMF saturs medū cilvēku veselībai nav vēlams un ir pat kaitīgs, tāpēc svarīgi, lai HMF saturs nepārsniedz normu, kas MK noteikumos Nr. 251 ir noteikta ne vairāk par 40 mg/kg. HMF ir konstatēts lielākai daļai testētajos medus paraugos no 1 līdz 8,5 mg/kg. Nevienā medus paraugā netika konstatēts palielināts HMF saturs.

3.2. Pesticīdu atliekvielu sastopamība medus paraugos

Pesticīdu izplatības noteikšanai Latvijas izcelsmes medū tika izmantotas AEŠH-MS/MS un GH-MS/MS metodes 175 pesticīdu atliekvielu noteikšanai ar kvantificēšanas robežu (LOQ) 0,010 mg/kg vairumam pesticīdu, izņemot neonicotinoīdus: acetamiprīdu, imidaklopirīdu, klotianīdu, tiakloprīdu un tiametoksamu, kuru LOQ bija 0,001 mg/kg. Pesticīdu klātbūtne paraugos tika apstiprināta pēc sekojošiem kritērijiem: i) vielas aiztures laiks: 0,1 min no vielas aiztures laika paraugā ar standartpiedevu, ii) jonu attiecība: $\pm 30\%$ no jonu attiecības paraugā ar standartpiedevu, iii) signāla/trokšņa attiecība >10 . Paplašinātā mērījumu nenoteiktība ir 50 %. Paraugu atbilstība maksimāli pieļaujamiem līmeņiem (MRL) tika izvērtēta, balstoties uz SANTE 11312/2021 vadlīnijām, kur noteikts, ka paraugs uzskatāms par neatbilstošu, ja iegūtais rezultāts, atņemot nenoteiktību, pārsniedz noteikto MRL [39].

No 31 parauga 21 (68 %) tika konstatētas pesticīdu atliekvielas. No detektētajiem pesticīdiem acetamiprīds tika detektēts visbiežāk – 21 paraugā (68 %). Pārējie pesticīdi (tebukonazols, DEET jeb N,N-dietil-meta-toluamīds un tiakloprīds) tika konstatēti katrs vienu reizi. Papildus konstatētajam acetamiprīda saturam sešos medus paraugos tika konstatētas otra pesticīda atliekvielas.

Glifosāta analīze tika veikta 15 paraugiem, kas nejauši tika atlasīti no ievāktās paraugu kopas (31 parauga). No 15 paraugiem glifosāta atliekvielas medū tika konstatētas 3 paraugos (20 %). Iegūtie rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

Konstatēto pesticīdu atliekvielu daudzumu (mg/kg) apkopojums

Nr. p.k.	Pesticīds	Detektēšanas biežums	Maksimālais	Minimālais	Vidējais	Mediāna	Norma (MRL, mg/kg)	Neatbilstošo paraugu skaits
1	Acetamiprīds	21 (68 %)	0,097	0,0015	0,017	0,0074	0,050	0
2	DEET	1 (3 %)	0,011	0,011	0,011	0,011	Nav noteikta	0
3	Tebukonazols	1 (3 %)	0,008	0,008	0,008	0,008	0,050	0
4	Glifosāts	3 (20 %)*	0,047	0,013	0,031	0,033	0,050	0
5	Tiakloprīds	1 (3 %)	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,200	0

* Glifosāta analīze tika veikta 15 paraugiem, pārējo pesticīdu atliekvielu noteikšana tika veikta 31 paraugam.

Visbiežāk (68 %) un sasniedzot visaugstākās koncentrācijas tika detektēts insekticīds acetamiprīds. Lai gan no testētajiem paraugiem neviens nepārsniedz Eiropas Savienībā noteiktos maksimāli pieļaujamus pesticīdu atliekvielu līmeņus (MRL), acetamiprīda koncentrācija $0,097 \pm 0,048$ mg/kg, ņemot vērā nenoteiktību 50%, pietuvojas noteiktajam MRL 0,05 mg/kg. Vidējā detektētā acetamiprīda koncentrācija

ir 0,017 mg/kg, taču mediāna 0,007 mg/kg norāda, ka vairumā gadījumu, medus paraugi satur zemas acetamiprīda koncentrācijas un tikai atsevišķos gadījumos koncentrācijas pārsniedz 0,010 mg/kg atzīmi.

Salīdzinot ar iepriekšējiem gadiem, acetamiprīda izplatība medus paraugos ir ievērojami palielinājusies, līdz ar noteiktajām koncentrācijām. Uz šo brīdi, pateicoties ārkārtas atļaujām acetamiprīdu ir atļauts lietot āra kultūraugu aizsardzībai, (šī atļauja ir spēkā līdz 2033. gadam (ES, 2018/113)). Acetamiprīds tiek uzskatīts par drošāko no neonikotinoīdiem medus bitēm, jo tā LD50 (tiešajā kontaktā) ir 100 reizes augstāks nekā tiametoksāmam, un, salīdzinot ar to un imidakloprīdu, tā pārnese bišu produktos ir novērota mazākā apmērā [40].

Savukārt, tiakloprīds, kurš 2022. gadā tika konstatēts teju katrā 5. paraugā, šogad, konstatēts tikai vienā medus paraugā ļoti zemā koncentrācijā 0,0021 mg/kg. Tiakloprīds bitēm būtiski ietekmē glutaciona metabolismu un glicerofosfolipīdu metabolismu, kā arī izraisa uzvedības disregulāciju [41]. Augu aizsardzības līdzekļu reģistrā uz testēšanas brīdi nebija reģistrēta neviena augu aizsardzības līdzekļa ar aktīvo vielu tiakloprīds. Saskaņā ar 2020. gada 12. marta lēmumiem Nr. 3543 un Nr. 3544 augu aizsardzības līdzekļu reģistrā anulēti vienīgie tiakloprīdu saturošie augu aizsardzības līdzekļi Biscaya OD un Proteus OD (Bayer AG) norādot, ka to darbība ir anulēta ar 04.08.2020. un krājumus atļauts izlietot līdz 31.12.2020. [42]. Iegūtie rezultāti apliecina, ka ieviestie regulējumi pārsvarā tiek ievēroti, taču, lai gan tiakloprīda izplatība ir būtiski samazinājusies, tas joprojām ir detektējams medū.

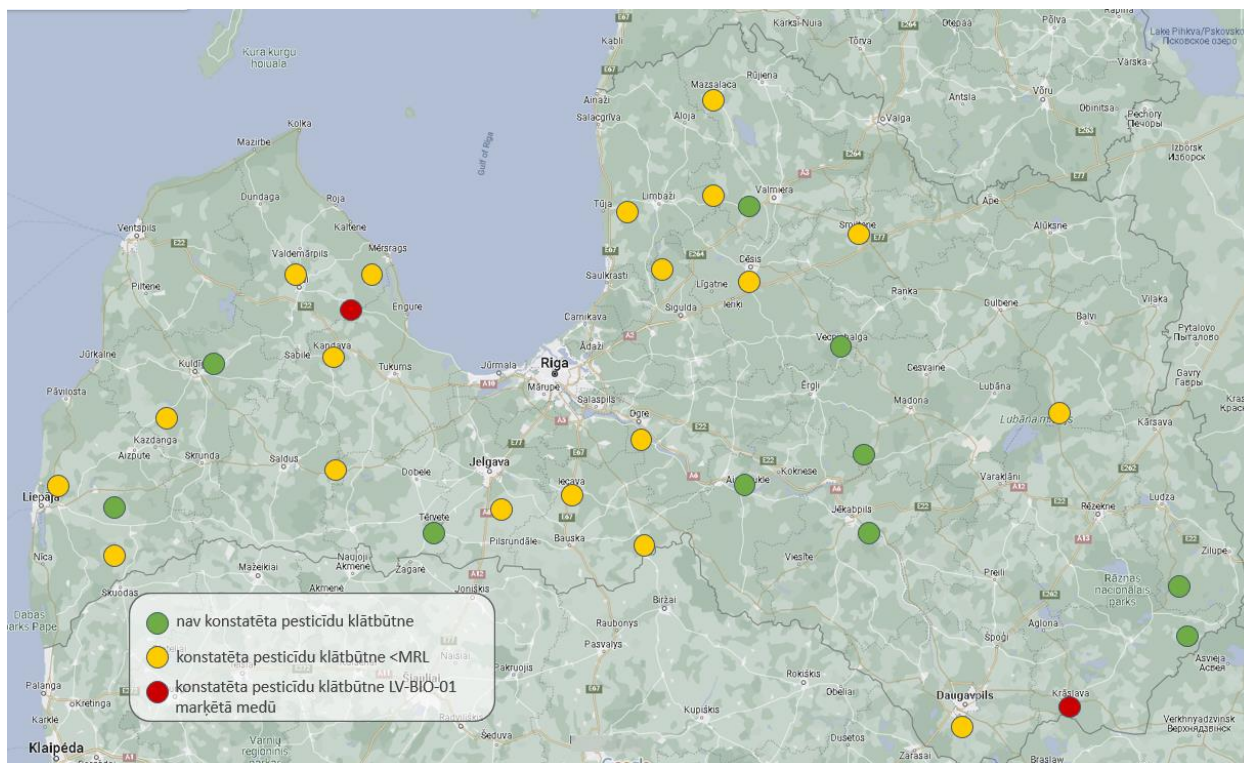
Tā kā neonikotinoīdi ir sistemātiskie pesticīdi, kas atšķirībā no kontakta pesticīdiem, iekļūst auga šūnās un tiek transportēti pa visu augu, tie atrodami gan augu saknēs, stublājos, lapās, gan arī ziedputekšņos un nektārā [40]. Ne tikai neonikotinoīdu lietošana noveda pie to potenciālas atliekvielu izplatības augsnē un pārtikas produktos, bet arī to fizikāli-ķīmiskās īpašības: šīm vielām piemīt augsta šķīdība ūdenī un stabilitāte augsnē (to pussabrukšanas periods ir no 3,4 līdz 1000+ dienām augsnē atkarībā no savienojuma) [44]. 2019. gadā publicētā ziņojumā, tika aprakstīts pētījums par neonikotinoīdu izplatību augsnē un potenciālajiem ceļiem, kā šīs atliekvielas pēc tam nonāk pārtikas produktos un ar konvenciālo saimniecību nesaistītās teritorijās – tai skaitā bioloģiskajās saimniecībās un ekoloģiski nozīmīgās teritorijās. Iegūtie rezultāti norādīja uz zināšanu trūkumu, par šo vielu izplatības mehānismiem apkārtējā vidē, pēc to lietošanas, jo neonikotinoīdu saturs tika konstatēts 93% organisko (bioloģisko saimniecību) augšņu un kultūraugu un vairāk nekā 80% ekoloģiski nozīmīgu teritoriju augšņu un augu - divu veidu aramzemēs, kas it kā bija brīvas no insekticīdiem [44]. Aprakstītā situācija norāda, ka šo savienojumu noturība un migrācija augsnē un ūdeņos ir ievērojama problēma, ar ko mēdz saskarties arī tie lauksaimnieki, kas augu aizsardzības līdzekļus neizmanto.

DEET jeb N,N-dietil-m-toluamīds ir plaši sadzīvē lietots kukaiņu atbaidītājs. Tas tika radīts ASV 1946. gadā, lai pasargātu noteiktos apgabalos izvietotus karavīrus no moskītu (kukaiņu) kodumiem un to pārnēsātajām slimībām. Kukaiņu atbaidīšanas līdzeklis tika atzīts par gana efektīvu un 1957. gadā tas tika nodots lietošanā plašākai sabiedrībai un tiek lietots joprojām visā pasaulē. Toksikoloģijas pētījumos šis līdzeklis ir atzīts par drošu patērētājam, galvenokārt tāpēc, ka tas paredzēts lietošanai izsmidzinātā veidā un galvenā saskare ir tikai caur ādu. Aerosola ieelpošana un nelielu pilienu norīšana nelielās devās, kas var gadīties lietojot šādus produktus, arī tiek raksturota kā zema riska jeb nekaitīga veselībai [45]. Nav ziņots par šīs vielas izplatību bišu vai kādos citos pārtikas produktos, tāpat, nav zināma tā iedarbība uz bitēm vai patērētāju to norijot. Šādi pētījumi nav veikti galvenokārt tāpēc, ka tas paredzēts tikai ārējai lietošanai un tam nav saistības ar pārtikas ražošanu vai izplatību tajā. Var izteikt tikai minējumus, kāpēc šis savienojums ir detektēts vienā no medus paraugiem – iespējams, šāds kukaiņu atbaidīšanas aerosols ir izmantots bišu stropa tuvumā vai jau ievākta medus tuvumā, taču viennozīmīgu pierādījumu tam nav.

Joprojām tiek novērota glifosāta izplatība Latvijas medū tikpat lielā mērā kā iepriekšējos gados – teju katrs piektais no testētajiem paraugiem satur glifosāta atliekvielas. Noteiktās koncentrācijas variē no 0,013 līdz 0,047 mg/kg, taču nepārsniedz MPL. Glifosāts ir plaša spektra neselektīvs herbicīds, ko lieto, lai iznīcinātu dažādus nevēlamus augus. Vienlaikus glifosātu izmanto arī graudaugu novākšanas procesā kā ražas nožāvēšanas veicinātāju. Glifosāts ir pasaulē visvairāk lietotais herbicīds [46]. Līdz šim veiktajos pētījumos Latvijas medū glifosāta atliekvielas tiek konstatētas salīdzinoši bieži (aptuveni katrā ceturtajā paraugā), turklāt tas ir vienīgais pesticīds, kas Latvijas medus paraugos iepriekš ticis konstatēts virs maksimāli pieļaujamā atliekvielu līmeņa (MRL). Sākotnējos riska novērtēšanas pētījumos glifosāts ticis atzīts par drošu bitēm, jo netika novērota tieši izraisīta mirstība, tomēr pēdējā laikā tiek iegūts arvien vairāk liecību par tā nevēlamo ietekmi uz bišu veselību [47]. Noskaidrots, ka glifosāts izmaina bišu gremošanas trakta mikrofloru, negatīvi ietekmējot imūnsistēmu [48].

Tebukonozols ir Azolu grupas pesticīds, ko plaši izmanto kā fungicīdu pret lauksaimniecības kultūru pelējuma sēņu izraisītajām slimībām. Tā kā šis ir sistēmiskais pesticīds – tas bieži vien no ziedu nektāra tiek pārnesti uz stropu un migrē uz citiem bišu produktiem, raisot satraukumu par pašu bišu mātišu veselību. Šī pesticīda atliekvielas ir bieži atrastas dažādos bišu produktos, ne tikai Latvijā, bet arī citur pasaulē. Tebukonazolam ir sinerģiski negatīva ietekme uz medus bitēm kopā ar insekticīdiem. Turklāt tas atsevišķos gadījumos var negatīvi ietekmēt bišu gremošanas trakta veselību [49][50].

Medus paraugi tika ievākti visā Latvijas teritorijā. 3.1. attēlā ir norādītas medus ievākšanas vietas pēc to novadiem, krāsu indikatori raksturo pesticīdu testēšanas rezultātu dotajā paraugā: i) zaļš - pesticīdu klātbūtne nav konstatēta, ii) dzeltens - pesticīdu klātbūtne ir konstatēta un iii) sarkans - pesticīda atliekviela konstatēta paraugā ar bioloģiskās lauksaimniecības LV-BIO-01 zīmi. Nav novērojamas tendences pesticīdu izplatības un ģeogrāfiskās izcelsmes ziņā. Salīdzinot ar 2021. gadā novēroto pesticīdu ģeogrāfisko izplatību un medū, 2022. gada paraugos bija vērojama pesticīdu izplatības palielināšanās Latgales reģiona medus paraugos, taču šogad šī tendence nav tik viennozīmīga.



3.1. attēls. Medus paraugu izcelsme pēc novadiem un pesticīdu atliekvielu konstatēšanas dati

Četri medus paraugi bija marķēti ar bioloģiskās lauksaimniecības LV-BIO-01 zīmi, kas patērētājam norāda, ka produkts ražots saskaņā ar labai draudzīgu pārtikas ražošanas praksi, kuras mērķis ir ražot pārtiku, izmantojot tikai labai draudzīgas vielas un procesus [51]. Attiecībā uz bioloģisku biškopību, bišu dravas novieto apvidos, kuros ir iespējams nodrošināt to, ka nektārs un ziedputekšņi tiek iegūti galvenokārt no bioloģiski audzētiem kultūraugiem vai, attiecīgos gadījumos, savvaļas augiem vai tādiem nebioloģiski apsaimniekotiem mežiem vai kultūraugiem, kurus apstrādā tikai ar tādām metodēm, kam ir neliela ietekme uz vidi, kā arī visi pārējie procesi ietver bioloģiskās saimniekošanas praksi, piemēram, bišu

veselības uzturēšanai izmanto dabiskus preparātus, piebarošana pārziemošanai un bišu vasks jaunām kārēm, ir jāņem no bioloģiskās ražošanas vienībām u.t.t. [51]. Taču iegūtie rezultāti apliecina, ka nodrošināt medus paraugus brīvus no pesticīdu atliekvielām izdodas tikai dažiem ražotājiem. Divos medus paraugos, ievāktos Krāslavas un Talsu novados, ir noteikts acetamiprīda saturs $0,011 \pm 0,006$ mg/kg un $0,0025 \pm 0,0013$ mg/kg koncentrācijās.

3.3. Viegli gaistošo savienojumu analīze medus paraugiem

GOS analīze medus paraugos tika realizēta gan balstoties uz literatūrā minēto savienojumu sarakstu, gan padziļināti izpētot katra parauga GOS profilu pēc nemērķētās analīzes principa. Savienojumu identifikācija balstījās uz Nacionālā standartu un tehnoloģiju institūta (NIST) 2017. gada masspektru bibliotēku (2.3. versija). Papildus 1.3. tabulā norādītājām vielām, tāpat tika mēģināts identificēt tādas nezināmus GOS, kuri uzrādīja ievērojamu signālu intensitāti vairāk nekā vienā medus paraugā. Kopumā paraugos tika izvērtēta 19 savienojumu klātbūtne (skatīt 3.3. tabulu).

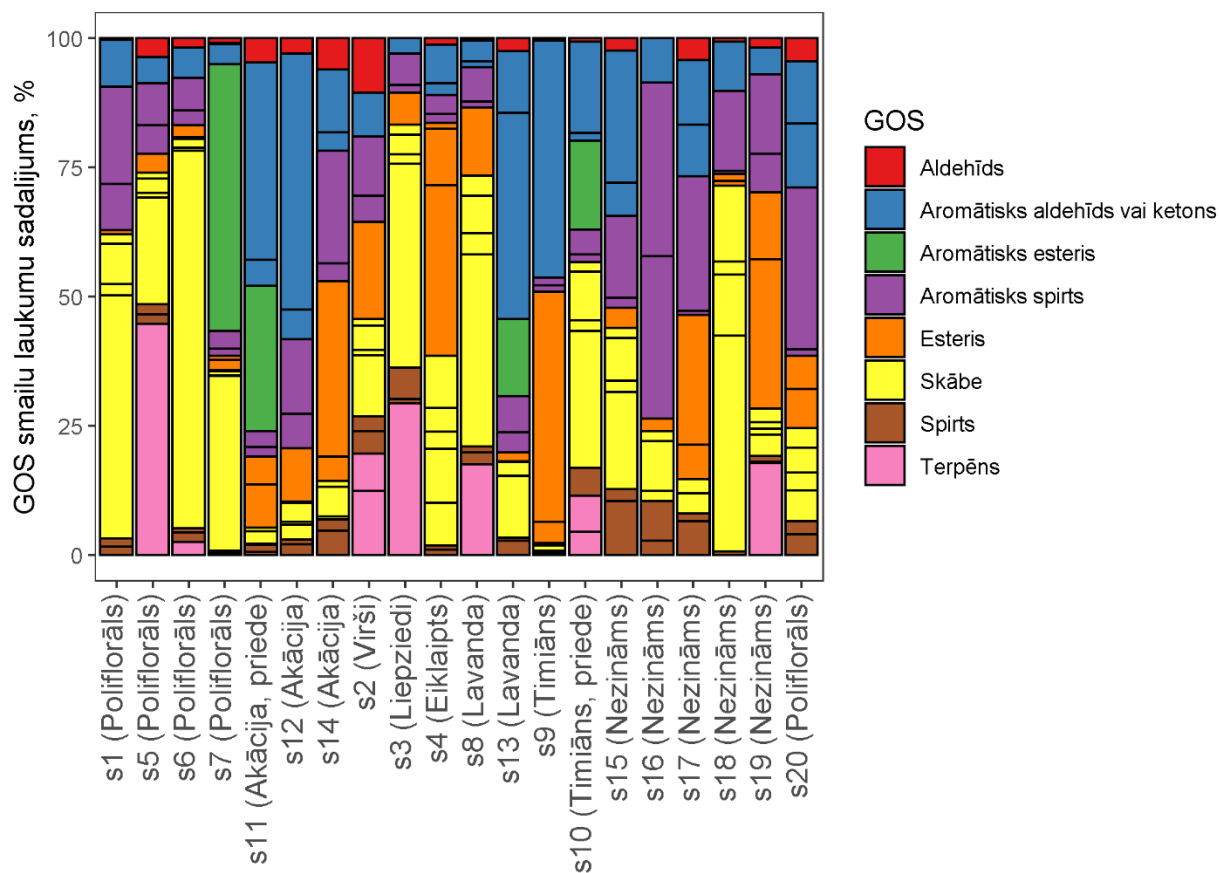
3.3. tabula

Medus paraugos detektētie gaistošie organiskie savienojumi ar GH-MS metodoloģiju

Nr.p.k.	Nosaukums	Molekulārā formula	GOS tips
1	Izopentāns	C ₅ H ₁₂	Spirts
2	Izoamilspirts	C ₅ H ₁₂ O	Spirts
3	Feniletiķskābe	C ₈ H ₈ O ₂	Skābe
4	Fenilacetaldehīds	C ₈ H ₈ O	Aromātisks aldehīds vai ketons
5	Furfuols	C ₅ H ₄ O ₂	Aldehīds
6	Dimetilindanilacetāts	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	Esteris
7	Izovalerīnskābe (izobaldriānskābe)	C ₅ H ₁₀ O ₂	Skābe
8	Propilbenzols (izokumēns)	C ₉ H ₁₂	Terpēns
9	Benzilspirts	C ₇ H ₈ O	Aromātisks spirts
10	Izosviestskābe	C ₄ H ₈ O ₂	Skābe
11	Etiķskābe	CH ₃ COOH	Skābe
12	Terpinēns	C ₁₀ H ₁₆	Terpēns
13	Terpinēn-4-ols	C ₁₀ H ₁₈ O	Terpēns
14	Krezilacetāts	C ₉ H ₁₀ O ₂	Aromātisks esteris
15	Metilizoamilacetāts	C ₈ H ₁₆ O ₂	Esteris
16	Trimetoksibenzaldehīds	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Aromātisks aldehīds vai ketons
17	Dimetilpirons	C ₇ H ₈ O ₂	Esteris
18	Acetoksianizols	C ₉ H ₁₀ O ₂	Aromātisks aldehīds vai ketons
19	Feniletilspirts	C ₈ H ₁₀ O	Aromātisks spirts

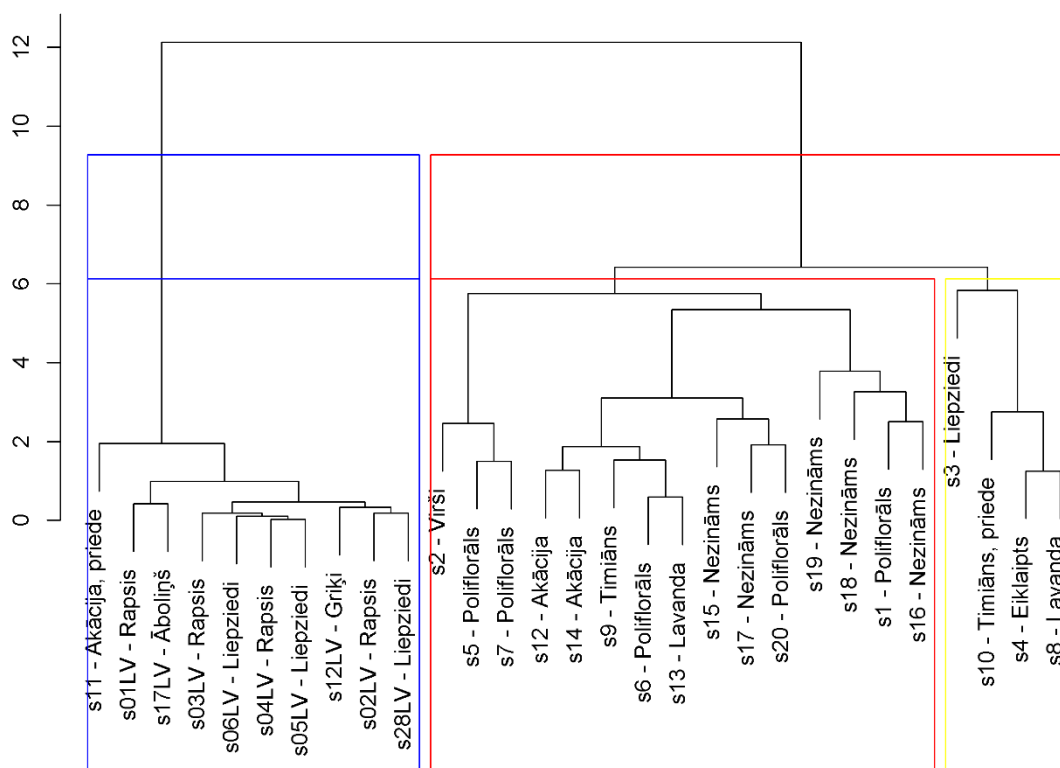
Pētījuma ietvaros tika aplūkots, vai GOS profilu paraugos var izmantot par “pirkstu nospiedumu”, kas ļautu raksturot vienziedu medus paraugu izcelsmi. Diemžēl atlasītā medus paraugu kopa (n=20) saturēja vien 15 paraugus ar zināmu botānisko izcelsmi un tikai 10 paraugiem bija norādīta viena botāniskā izcelsme. Tādējādi nebija iespējams piemērot dispersijas analīzi, kas ļautu atrast statistiski nozīmīgos GOS pārstāvjus, kuru profili rada būtiskas atšķirības starp dažādu paraugu grupām.

Klasificējot detektētos GOS pēc to piederības dažādām organisko vielu apakšklasēm (piem., spirti, fenola atvasinājumi, esteri, utt.) var novērot, ka paraugos tik tiešām pastāv ārkārtīgi plaša GOS profilu dažādība (skatīt 3.2. attēlu). Piemēram, paraugiem s8 un s13 uz produkta marķējuma norādīts, ka to botāniskā izcelsme ir lavanda. Salīdzinot abu medus paraugu GOS profilus redzams, ka tie ir pilnīgi atšķirīgi – paraugā s8 dominē organiskās skābes, terpēni un esteru klases GOS, tikmēr paraugā s13 dominē dažādi fenolu atvasinājumi (aldehīdi, esteri un spirti). Analogas atšķirības novērojamas arī timiāna medus paraugiem s9 un s10. Botāniskās izcelsmes izvērtējumu apgrūtinā arī fakts, ka vairākos paraugos norādīta vairāk nekā viena botāniskā izcelsme, piemēram, paraugā s11 sastopams gan akācijas, gan priežu medus.



3.2. attēls. Detektētu gaistošo organisko savienojumu signālu intensitāšu relatīvais sadalījums medus paraugos no dažādām valstīm.

Lai gan GOS profili neļāva ieraudzīt vērā ņemamas sakarības starp medus botānisko izcelsmi, pētījuma ietvaros tika izvērtēti arī citi ietekmējošie faktori, kā piemēram, ģeogrāfiskā izcelsme. Analizētie paraugi ir importēti no piecām dažādām valstīm – Francijas (n=6), Vācijas (n=4), Lielbritānijas (n=2), Grieķijas (n=4) un Kirgizstānas (n=4). Lai paaugstinātu pētījuma pievienoto vērtību, šajā paraugu kopā tika pievienoti arī paraugi no Latvijas (n=9), kas iegūti no pagājušā gadā veiktā pētījuma. Šie paraugi tika atkārtoti analizēti, lai noteiktu 3.3. tabulā norādīto GOS klātbūtni. Iegūti rezultāti tika apkopti ar ārzemju medus paraugu rezultātiem. Katram no GOS piemēroja dispersijas analīzi, lai pārbaudītu, vai pastāv statistiski nozīmīga atšķirība, kur kādā valstī attiecīgais GOS uzrāda vērā ņemamu atšķirību. Tie GOS, kuri uzrādīja statistisko nozīmību (p-vērtība < 0,05), tika izmantoti hierarhiskajai klasteru analīzei. Analīzes rezultāti atspoguļoti 3.3. attēlā.



3.3. attēls. Hierarhiskās klasteru analīzes grafiskais attēlojums ārzemju (apzīmēts ar "sXX") un Latvijas (apzīmēts ar "sXXLV") medus paraugiem.

Hierarhiskā klasteru analīzē var novērot divus klasterus, kas salīdzinoši veiksmīgi diferencē Latvijas izcelsmes medus paraugus no ārzemju paraugiem. Vienīgais ārzemju paraugs, kurš atrodams Latvijas paraugu klasterī (dendrogramas kreisā puse) ir paraugs s11, kas nācis no Grieķijas. Tas liecina, ka Latvijas medus paraugu GOS sastāvs ir atšķirīgs no ārzemju medus paraugos novērotās ainas. Tāpat šajā klasteru

analīzē labi atspoguļojas iepriekš novērotais – šajā paraugu kopā esošie GOS profili neļauj novērtēt to botānisko izcelsmi. Redzams, ka katrā klasterī sastopami dažādas izcelsmes paraugi un nekādas likumsakarības netiek novērotas.

Pētījumā izvēlētie medus paraugi satur salīdzinoši maz medus paraugos, ko varētu klasificēt ar vienziedu botānisko izcelsmi. Tādējādi izmantotā paraugu kopa nav pārāk reprezentatīva un, ļoti iespējams, tas ir primārais iemesls, kādēļ neizdevās realizēt botāniskās izcelsmes raksturošanu pēc GOS sastāva. Lai gan bija iespējams diferencēt medus paraugus pēc tā, vai paraugs nāk no Latvijas vai ārzemēm, šeit būtiski pieminēt, ka visi ārzemju paraugi (Francija, Vācija, Lielbritānija, Grieķija un Kirgizstāna) nāk no valstīm ar atšķirīgu klimatu un floru. Ja paraugu kopā atrastos paraugi no valstīm, kuru klimatiskie apstākļi ir tuvāki Latvijai, piemēram, Lietuva, Polija vai Somija, būtu sagaidāms, ka paraugu diferencēšana pēc valsts būtu daudz sarežģītāka. Tāpat jāmin, ka kopumā identificētās 19 GOS, kas ir vien neliela daļa no kopējā gaistošo savienojumu klāsta, kas teorētiski sastopams medū. Tas saistāms ar paraugu sagatavošanas metodes un instrumentālās analīzes radītajiem ierobežojumiem. Šajā pētījumā nebija iespējams raksturot viegli gaistošo ogļūdeņražu frakciju (piem., lineārus un sazarotus alkānus), jo par ekstrakcijas šķīdinātājiem tika izmantots dietilētera un n-heksāna maisījums, kas piemaisījumu veidā satur daudzus šāda veida gaistošos savienojumus. Tādēļ viegli gaistošo ogļūdeņražu frakciju, kas atrodas medus paraugā, ar izstrādāto GH-MS nav iespējams atšķirt no laboratorijas radītā fona.

3.2. Elementu sastāvs ārzemju medus paraugos

Medus paraugos ar ICP-MS metodi tika analizēti 31 ķīmiskais elements: ^{23}Na , ^{11}B , ^{24}Mg , ^{44}Ca , ^{39}K , ^7Li , ^9Be , ^{31}P , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{71}Ga , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{95}Mo , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{66}Zn , ^{63}Cu , ^{27}Al , ^{56}Fe , ^{78}Se , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{205}Tl un ^{208}U . Virs instrumentālās metodes detektēšanas robežas tika konstatēti 11 elementu klātbūtne (iepriekšējā uzskaitījumā šie elementi izcelti ar **treknrakstu**). Smago metālu un toksisko elementu analīze šajā pētījumā netika realizēta. Analizēto ārvalstu medus paraugu elementu sastāvs apkopots 3.3. un 3.4. tabulās. Visu elementu, kuri detektēti vismaz 20% no paraugiem, vizuālais koncentrāciju sadalījums pēc izcelsmes valsts attēlots 3.4. attēlā.

Makroelementu (Na, Mg, Ca, K un P) saturs medus paraugos no dažādām Eiropas valstīm (mg/kg)

Francija (n=6)					
Dažādu ziedu (n=2), virši (n=1), liepa (n=1), eikalipts (n=1), lavanda (n=1)					
Parametrs	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	³⁹ K	³¹ P
Vidējā vērtība (UB ^a)	21,5	53,8	77,5	1072	69,4
Vidējā vērtība (LB ^b)	16,5	53,8	73,3	1072	69,4
Koncentrāciju diapazons	<10-54	5-150	<25-85	125-1635	29-123
Vācija (n=4)					
Dažādu ziedu (n=2), akācija (n=2)					
Parametrs	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	³⁹ K	³¹ P
Vidējā vērtība (UB ^a)	10,8	14,8	41,6	432,7	42,3
Vidējā vērtība (LB ^b)	3,3	13,6	29,1	432,7	42,3
Koncentrāciju diapazons	<10-13	<5-24	<25-76	131-665	29-60
Griekija (n=4)					
Dažādu ziedu (n=1), timiāns (n=2), lavanda (n=1)					
Parametrs	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	³⁹ K	³¹ P
Vidējā vērtība (UB ^a)	18,2	50,9	47,4	1654	96,3
Vidējā vērtība (LB ^b)	13,2	47,1	30,8	1336	85,9
Koncentrāciju diapazons	<10-26	8,9-85	<25-62	243-2429	21-151
Lielbritānija (n=2)					
Nav norādīts (n=2)					
Parametrs	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	³⁹ K	³¹ P
Vidējā vērtība (UB ^a)	10,0	19,7	55,3	448,6	48,1
Vidējā vērtība (LB ^b)	0	19,7	55,3	448,6	48,1
Koncentrāciju diapazons	<10	12-27	47-64	108-789	30-66
Kirgizstāna (n=4)					
Nav norādīts (n=4)					
Parametrs	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	³⁹ K	³¹ P
Vidējā vērtība (UB ^a)	10,0	5,8	25,0	249,0	30,0
Vidējā vērtība (LB ^b)	0	3,0	0	116,8	26,6
Koncentrāciju diapazons	<10	<5-6,2	<25	<150-380	18-35
Visa paraugu kopa (n=20)					
Parametrs	²³ Na	²⁴ Mg	⁴⁴ Ca	³⁹ K	³¹ P
Vidējā vērtība (UB ^a)	15,3	32,4	51,6	833,8	59,4
Vidējā vērtība (LB ^b)	8,3	31,9	41,6	826,3	59,4
Koncentrāciju diapazons	<10-54	<5-150	<25-129	<150-2429	18-151

^a Augšējā robeža (UB), kas aprēķināta pieņemot, ka visi rezultāti, kas detektēti zem metodes kvantificēšanas robežas, vidējās vērtības aprēķinos tiek pieņemti par šīs robežas koncentrāciju vērtību.

^b Zemākā robeža (LB), kas aprēķināta pieņemot, ka visi rezultāti, kas detektēti zem metodes kvantificēšanas robežas, vidējās vērtības aprēķinos tiek pieņemti par 0.

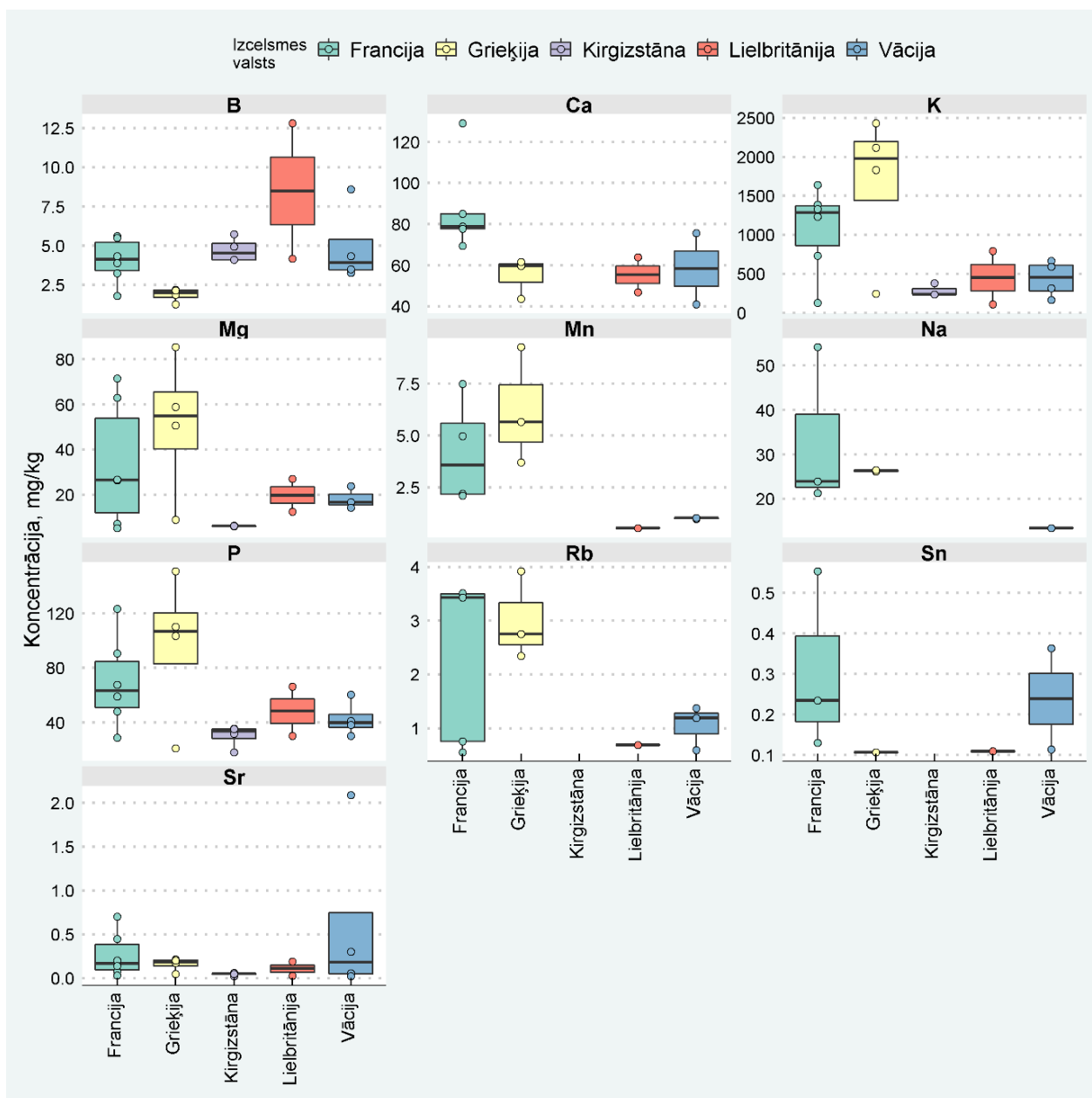
3.4. tabula

Mikroelementu (B, Mn, Sn) un citu elementu (Rb, Sr, Ba) saturs medus paraugos no dažādām Eiropas valstīm (mg/kg)

Francija (n=6)						
Dažādu ziedu (n=2), virši (n=1), liepa (n=1), eikalipts (n=1), lavanda (n=1)						
Parametrs	⁵⁵ Mn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹⁸ Sn	¹³⁷ Ba	¹¹ B
Vidējā vērtība (UB ^a)	2,95	2,04	0,27	0,20	0,85	4,1
Vidējā vērtība (LB ^b)	2,78	1,96	0,27	0,15	0,43	4,1
Koncentrāciju diapazons	<0,5-7,5	<0,5-3,5	0,03-0,70	<0,1-0,55	<0,5-2,6	1,8-5,6
Vācija (n=4)						
Dažādu ziedu (n=2), akācija (n=2)						
Parametrs	⁵⁵ Mn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹⁸ Sn	¹³⁷ Ba	¹¹ B
Vidējā vērtība (UB ^a)	0,87	0,91	0,62	0,17	1,14	4,9
Vidējā vērtība (LB ^b)	0,75	0,79	0,62	0,12	0,77	4,9
Koncentrāciju diapazons	<0,5-1,0	<0,5-1,4	0,02-2,1	<0,1-0,36	<0,5-3,1	3,2-8,6
Griekija (n=4)						
Dažādu ziedu (n=1), timiāns (n=2), lavanda (n=1)						
Parametrs	⁵⁵ Mn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹⁸ Sn	¹³⁷ Ba	¹¹ B
Vidējā vērtība (UB ^a)	4,78	2,38	0,16	0,10	0,50	1,9
Vidējā vērtība (LB ^b)	4,63	1,96	0,12	0,05	0	1,7
Koncentrāciju diapazons	<0,5-9,3	<0,5-3,9	0,05-0,21	<0,1-0,11	<0,5	1,3-2,2
Lielbritānija (n=2)						
Nav norādīts (n=2)						
Parametrs	⁵⁵ Mn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹⁸ Sn	¹³⁷ Ba	¹¹ B
Vidējā vērtība (UB ^a)	0,51	0,59	0,11	0,10	0,50	8,5
Vidējā vērtība (LB ^b)	0,26	0,34	0,11	0,05	0	8,5
Koncentrāciju diapazons	<0,5-0,52	<0,5-0,69	0,03-0,19	<0,1-0,11	<0,5	4,2-13
Kirgizstāna (n=4)						
Nav norādīts (n=4)						
Parametrs	⁵⁵ Mn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹⁸ Sn	¹³⁷ Ba	¹¹ B
Vidējā vērtība (UB ^a)	0,50	0,50	0,05	0,10	0,50	4,7
Vidējā vērtība (LB ^b)	0	0	0,04	0	0	4,9
Koncentrāciju diapazons	<0,5	<0,5	<0,02-0,06	<0,1	<0,5	4,1-5,7
Visa paraugu kopa (n=20)						
Parametrs	⁵⁵ Mn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹⁸ Sn	¹³⁷ Ba	¹¹ B
Vidējā vērtība (UB ^a)	2,17	1,43	0,25	0,15	0,73	4,4
Vidējā vērtība (LB ^b)	1,94	1,23	0,25	0,08	0,28	4,4
Koncentrāciju diapazons	<0,5-9,3	<0,5-3,9	0,02-2,1	<0,1-0,55	<0,5-3,1	1,3-13

^a Augšējā robeža (UB), kas aprēķināta pieņemot, ka visi rezultāti, kas detektēti zem metodes kvantificēšanas robežas, vidējās vērtības aprēķinos tiek pieņemti par šīs robežas koncentrāciju vērtību.

^b Zemākā robeža (LB), kas aprēķināta pieņemot, ka visi rezultāti, kas detektēti zem metodes kvantificēšanas robežas, vidējās vērtības aprēķinos tiek pieņemti par 0.

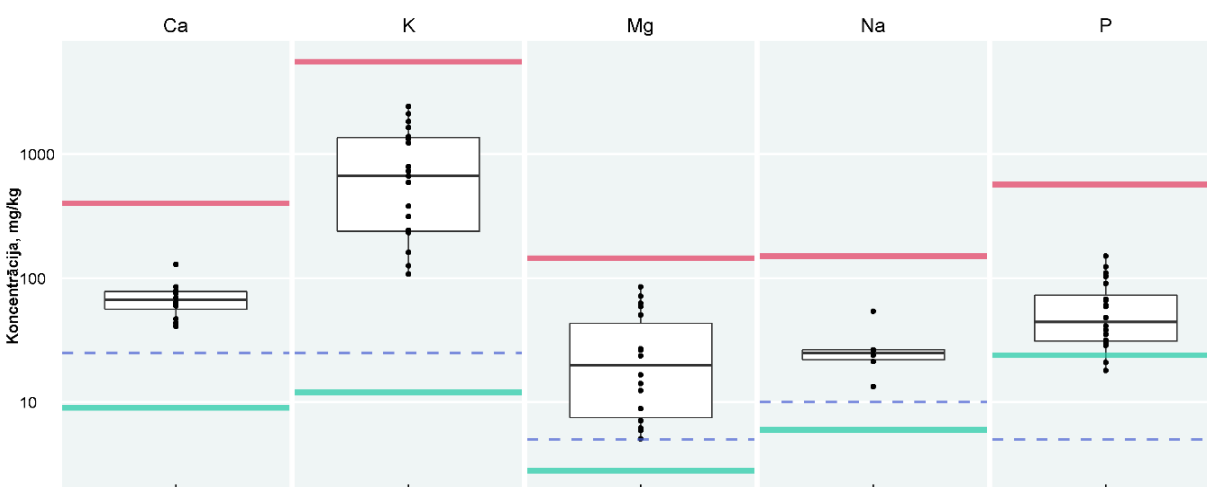


3.4.attēls. Detektēto elementu sastāva koncentrāciju (mg/kg) sadalījums medus paraugos no dažādām valstīm.

Aplūkojot iegūtos rezultātus var secināt, ka iegūtie dati atbilst literatūrā Eiropā novērotajām elementu satura tendencēm. Visaugstākajās koncentrācijās medū bija sastopams kālijs (K). Šī makroelementa vidējā koncentrācija paraugos bija 830 mg/kg. Visaugstākā K koncentrācija tika konstatēta paraugos no Grieķija, kur trīs no četriem paraugiem pārsniedza 1000 mg/kg robežu ar maksimālo vērtību

2429 mg/kg. Līdzīgi augstas kālija koncentrācijas tika konstatētas arī paraugos no Francijas, turpretim Lielbritānijas, Kirgizstānas un Vācijas paraugos kālija saturs bija ievērojami zemāks. Līdzīgu ainu varēja novērot arī magnijam (Mg) un mangānam (Mn), kuru saturs abu dienviņvalstu medus paraugos uzrādīja augstāku vērtību, salīdzinot ar Rietumeiropas izcelsmes paraugiem (skatīt 3.4. att.). Iegūtie dati labi atbilst šo elementu sastopamībai Eiropas augsnē, proti, kālijs [52], magnijs [53] un mangāns [54] dienviņu reģionu augsnē ir sastopams augstākās koncentrācijas salīdzinot ar Rietumeiropu un Centrāleiropu, tādējādi arī sagaidāms, ka medus no šiem reģioniem saturēs augstākas šo makro- un mikroelementu koncentrāciju.

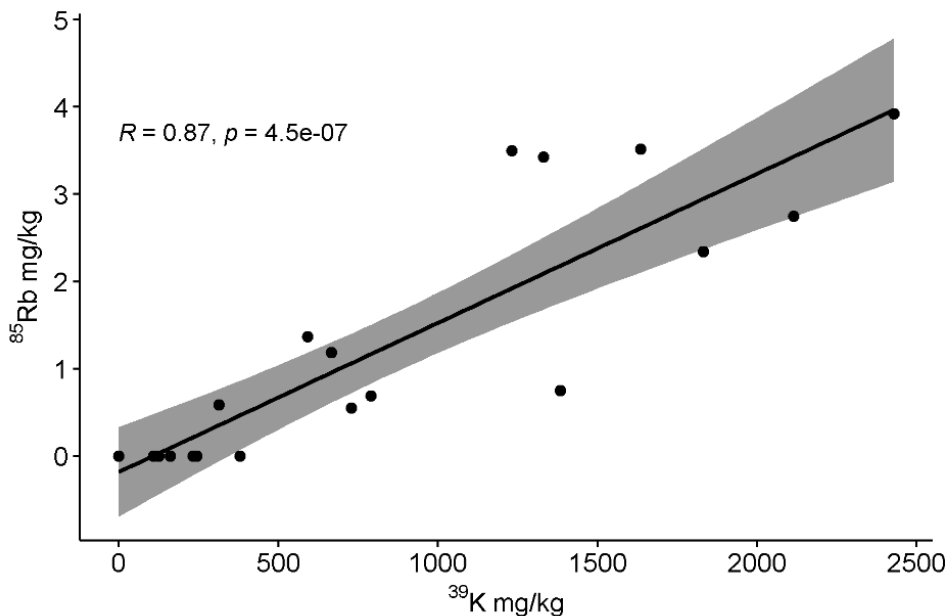
Salīdzinot pētījumā iegūto elementu saturu ar literatūru, novērojams, ka visi makroelementu (Na, Ca, K, Mg un P) rezultāti iekļaujas references intervālos, kas atrodami 1.4. tabulā norādītājā apkopojumā par makroelementu koncentrācijām Eiropas izcelsmes medus paraugos [36]. Datu salīdzinājums atspoguļots 3.5. attēlā.



3.5.attēls. Šajā pētījumā iegūto rezultātu salīdzinājums ar literatūrā minētajām makroelementu koncentrācijām Eiropas medus paraugos (sarkanā līnija – maksimālā koncentrācija literatūras datos (mg/kg), zaļā līnija – minimālā koncentrācija literatūras datos (mg/kg), zilā līnija – šajā pētījumā izmantotās ICP-MS metodes kvantificēšanas robeža)

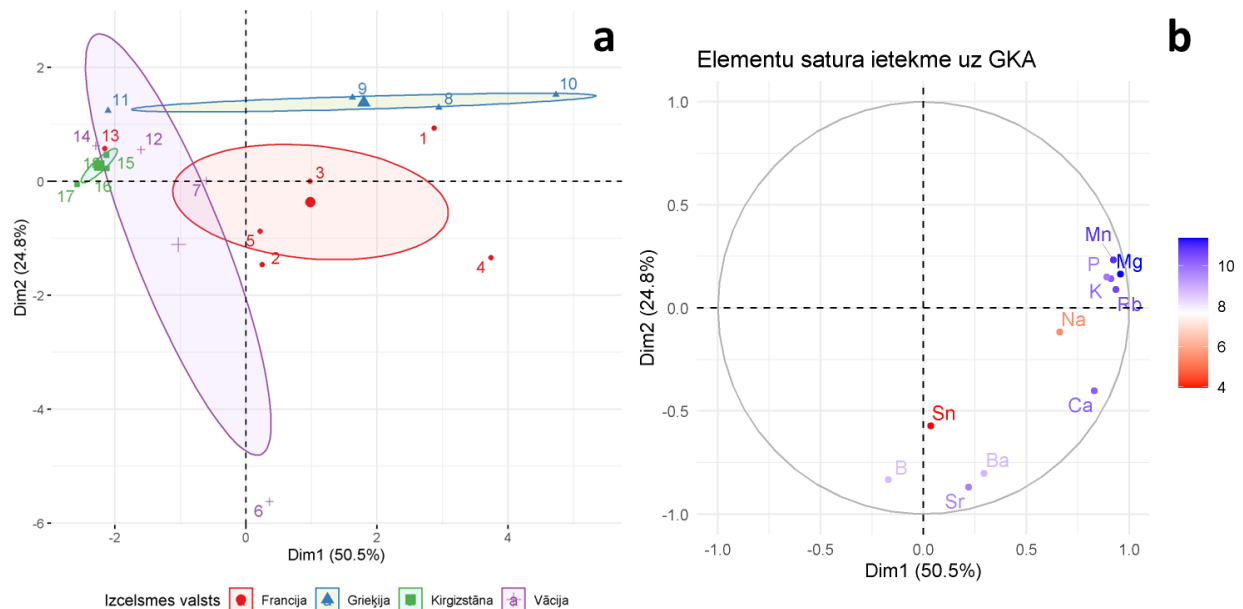
Interesants novērojums tika konstatēts rubīdija (Rb) rezultātos. Rubīdijs tika detektēts 60% paraugu koncentrāciju diapazonā no 0,55 līdz 3,9 mg/kg. Sārnu metāla rubīdija vidējais saturs Zemes garozā un augsnē ir aptuveni 0,01 %. Tas sastopams kopā ar kālija minerāliem. Neraugoties uz lielāku molekulmasu, tam ir vairākas līdzības ar K, tostarp gandrīz identisks hidratētā jona rādiuss, kā rezultātā abi joni var veidot līdzīgas mijiedarbības ar skābekļa atomiem mālu minerālos un konkurē uz vienu un to pašu transporta mehānismu augiem uzņemot šos jonus [55]. Proti, lai gan Rb nav bioloģiskas nozīmes augu dzīves ciklā, tā joni var nonākt augā pa to pašu ceļu kā K joni. Ņemot vērā, ka K un Rb saturs mēdz

korelēt dažos minerālos un to pārneses mehānismi uz auga daļām ir analogi, var izvirzīt hipotēzi, ka arī medus paraugos būs novērojama līdzīga korelācija. Šī hipotēze tika pārbaudīta piemērojot ^{39}K un ^{85}Rb koncentrāciju rezultātiem Pīrsona korelācijas analīzi. Kā redzams 3.6. attēlā, šajā pētījumā iegūtie ^{39}K un ^{85}Rb dati savā starpā uzrāda augstu korelāciju (Pīrsona korelācijas koeficients $R=0,87$), tādējādi apstiprinot iepriekš izvirzīto hipotēzi.



3.6.attēls. Pīrsona korelācijas analīze ^{39}K un ^{85}Rb koncentrāciju rezultātiem dažādu valstu medus paraugos

Lai pārbaudītu, vai iegūtos rezultātos var atrast kopsakarības, kas iespējams ļautu elementu sastāvu izmantot medus ģeogrāfiskās izcelsmes noteikšanai, tika izmantota galveno komponentu analīze (GKA). Par ievades datiem izvēlējās normalizētas koncentrāciju vērtības tiem elementiem, kas tikuši detektēti vismaz 20% paraugu. No datu kopas tika izņemti paraugi no Lielbritānijas, jo tie iegūti pilsētvidē eksperimentālos bišu stropus un tādējādi elementu sastāvu vairāk ietekmē antropogēnie faktori, piemēram, piesārņojums un mākslīgais mēslojums, nevis reģionam raksturīgais augsnes sastāvs. GKA rezultāti attēloti 3.5. attēlā.



3.7.attēls. Galveno komponentu analīzes grafiskais attēlojums (a) un slodzes grafiks² pirmajiem diviem galveno komponentu analīzes komponentiem (b)

Galveno komponentu analīze (3.7.a. att.), liecina, ka pirmās divas komponentes (Dim1 un Dim2) spēj izskaidrot 76% no kopējās datu variācijas. Savstarpēji zema izkliede novērojama dažādu ziedu medus paraugos no Kirgizstānas, bet pārējo trīs valstu (Vācijas, Francijas un Grieķijas) medus paraugos pastāv augsta izkliede un tādējādi neveidojas izolēti GKA reģioni, kuri varētu efektīvi raksturot medus parauga ģeogrāfisko izcelsmi. Tas būtu skaidrojams ar to, ka visu trīs valstu paraugu kopā pastāv arī liela botāniskā dažādība, kas, līdzīgi kā ģeogrāfiskā izcelsme, ietekmē makro- un mikroelementu saturu medū. Piemēram, paraugos no Francijas ietilpst veseli četri dažādi vienziežu medus paraugi un divi dažādu ziedu medus paraugi, kas apgrūtina diferencēšanu pēc teritorijas. Iedziļinoties katra elementa ietekmē uz GKA pirmajiem diviem komponentiem (skatīt 3.7.b. att.), var novērot, ka vislielāko ietekmi uz pirmo komponentu rada P, Mn, Mg, Rb un K, bet uz otro komponentu B un Sr. Šo ietekmi sekmīgi ilustrē Grieķijas paraugu novietojums GKA analīzes labajā pusē (augstākās pirmā komponenta vērtības), jo tieši šiem paraugiem novērotas visaugstākās P, Mn, Mg, Rb un K koncentrācijas. Turpretim paraugos no Kirgizstānas un Vācijas šie elementi ir ārkārtīgi zemās koncentrācijās, kā rezultātā paraugi izkļūdējas pirmās komponentes negatīvajā intervālā (kreisā puse, 3.7.a. att.).

² Parametri, kas atrodas tuvāk katras komponentes maksimumam (+1) un minimumam (-1) rada attiecīgi vislielāko pozitīvo un negatīvo slodzi (ietekmi) uz konkrēto komponentu (Dim1 vai Dim2).

GKA analīzē var novērot, ka paraugos labi raksturo tikai viena komponente (Dim1). Lai uzlabotu diskriminācijas spēju ģeogrāfiskās izcelsmes noteikšanā, būtu nepieciešams paplašināt analizējamo elementu skaitu, piemēram, iekļaujot analīzē arī smagos metālus vai vēl kādu citu medus raksturlielumu, piemēram, vēl citus stabilos izotopus.

SECINĀJUMI

1. Pētījuma projektā ir iegūti 1350 analītiskie rezultāti Latvijas izcelsmes medus paraugiem, 2 rezultāti tik atzīti par neatbilstošiem noteiktajām prasībām. Kopumā neatbilstību īpatsvars šajā pētījumā ir mazāks par 1%, norādot uz augstvērtīgu un kvalitatīvu Latvijas teritorijā ievāktu medu.
2. No pētījumā iegūtajiem rezultātiem par pesticīdu klātbūtni medū var secināt, ka medus var būt labs indikators neatļauto vai neregistrēto augu aizsardzības līdzekļu lietošanai.
3. Glifosāta klātbūtne tika konstatēta 20% no visiem medus paraugiem.
4. Būtiski pieaudzis acetamiprīda saturs medus paraugos, līdz ar citu neonikotinoīdu lietošanas ierobežojumu stāšanos spēkā. Acetamiprīda plašā lietošana, augstā noturība apkārtējā vidē un spēja migrēt ar pazemes un virszemes ūdeņiem uz blakus teritorijām var būt potenciāls iemesls tā atliekvielu noteikšanai saimniecībās, kur tas nav lietots.
5. Visos medus paraugos neatkarīgi no ģeogrāfiskās izcelsmes visaugstākajās koncentrācijās tika detektēts kālijs. Medus paraugi no valstīm, kuru augsnēm raksturīgi augstāki kālija, magnija un mangāna līmeņi, uzrādīja augstāku šo elementu saturu. Tika novērota stipra korelācija starp kālija un rubīdija saturu medus paraugos. Tas skaidrojams ar līdzībām šo abu elementu jonu izmēros, kuru dēļ tiem piemīt analogs transports no augsnes uz auga daļām un rezultātā arī medū novērotie līmeņi savstarpēji korelē. Izmantojot tikai šajā pētījumā iegūtos elementu analīzes datus, nebija iespējams sekmīgi diferencēt paraugus pēc ģeogrāfiskās izcelsmes. Nākotnes pētījumos būtu nepieciešams integrēt arī datus par smago metālu sastopamību medū un stabilo izotopu analīzi, lai pilnvērtīgāk raksturotu medus izcelsmi un autentiskumu.
6. Veicot gaistošo organisko savienojumu analīzi ar GH-MS, tika konstatēti 19 dažādi savienojumi, galvenokārt, organiskās skābes, aldehīdi, spirti un fenola atvasinājumi. Datu analīzes laikā netika novērotas vērā ņemamas GOS profilu līdzības, kas varētu ļaut raksturot medus botānisko izcelsmi. Tas saistāms ar pārlietu mazo vienzienu medus paraugu skaitu (n=10) analizētajā ārzemju medus paraugu kopā (n=20). Neraugoties uz to, klasteru analīzes paņēmieni ir iespējams pielietot, lai atšķirtu Latvijas medus paraugos no ārzemju medus paraugiem.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Ministru kabinets; Kvalitātes, klasifikācijas un papildu marķējuma prasības medum. Apstiprināts ar LR MK rīkojumu Nr. 251 2015. gada 26. maijā. Pieejams: <http://likumi.lv/ta/id/274304-kvalitates-klasifikācijas-un-papildu-marķējuma-prasības-medum> [skatīts: 11.11.2023.]
2. Meo A. S.; Al-Asiri A. S.; Mahesar L. A.; Ansari J. M. Role of honey in modern medicine. *Saudi J Bio Sci*, 2017, 24, 975-978.
3. Bogdanon, S.; Jurendic, T.; Sieber, R.; Gallmann, P. A. Review: Honey for Nutrition and Health. *J Am Coll Nutr*. 2008, 27, 678–689.
4. Khan U. S.; Anjum I. S.; Rahman K.; Ansari J. M.; Khan U. W.; Kamal S.; Khattak B.; Muhammad A.; Khan U. K. Honey: single food stuff comprises many drugs. *Saudi J Bio Sci*, 2018, 25, 1-7.
5. Samarghandian S.; Farkhondeh T.; Samini F. Honey and health: A review of Recent Clinical Research. *Pharmacognosy Res*, 2017, 9, 121-127.
6. Vincēviča-Gaile, Z. Makro- un mikroelementu saturs medū. 2010, Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Raksti, 56–66.
7. USDA National Nutrient Database, Agricultural Research Service, atjaunota 2015. gada oktobrī. Full Report (All Nutrients): 19296, Honey"
8. Gheldof, N.; Wang, X.H.; Engeseth, N.J. Identification and quantification of antioxidant components of honeys from various floral sources. *J Agric Food Chem.*, 2002, 50, 5870–5877
9. (6)Schramm, D.D.; Karim, M.; Schrader, H.R.; Holt, R.R.; Cardetti, M.; Keen, C.L. Honey with High Levels of Antioxidants Can Provide Protection to Healthy Human Subjects. *J Agric Food Chem*. 2003, 51, 1732–1735.
10. Mandal D. M.; Mandal S. Honey: its medicinal property and antibacterial activity. *Asia Pac J Trop Biomed*, 2011, 1, 154-160.
11. Latvijas Republikas Zemkopības Ministrija; Latvijas Lauksaimniecība 2020. Pieejams: https://www.zm.gov.lv/public/files/CMS_Static_Page_Doc/00/00/01/89/03/2020_lauksaimniecibas_gada_zinojums1.pdf [skatīts: 11.11.2022.]
12. Amiry, S.; Esmaili, M.; Alizadeh, M.; Classification of adulterated honeys by multivariate analysis. *Food Chemistry*. 2017, 224, 390-397.
13. Siddiqui, A.J.; Musharraf, S.G.; Choudhary, M.I.; Rahman A.; Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey. *Food Chemistry*. 2017, 217, 687-698.

14. Ruiz-Matute, A.I.; Soria, A.C.; Sanz, M.L.; Martinez-Castro, I.; Characterization of traditional Spanish edible plant syrups based on carbohydrate GC-MS analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2010, 23, 260-263.
15. Kenjeric, D.; Mandic, M.L.; Primorac, L.; Bubano, D.; Perl, A.; Flavonoid profile of Robinia honeys produced in Croatia. *Food Chemistry*. 2007, 102, 683-690.
16. Wu, L.; Du, B.; Heyden, Y. V.; Chen, L.; Zhao, L.; Wang, M.; Xue, X.; Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – A challenge. *Trends in Analytical Chemistry*. 2017, 86, 25-38.
17. Latvijas biškopības biedrība; Varrozes invāzijas ierobežošana dravā. Pieejams: <https://www.strops.lv/attachments/article/66/varroze.pdf> [skatīts: 09.11.2022].
18. Latvijas Biškopības biedrība; Par zāļu lietošanu biškopībā. Pieejams: <https://www.strops.lv/index.php/raksti/slimibas-un-kaitekli/26-par-zalu-lietosanu-biskopiba> [skatīts: 09.11.2022].
19. Goulson, D. REVIEW: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *J. Appl. Ecol.* 2013, 50, 977-987. doi.org/10.1111/1365-2664.12111
20. Eiropas Komisija. Neonicotionoids. Pieejams: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/neonicotinoids_en [skatīts: 09.11.2022].
21. Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts BIOR; Latvijas izcelsmes medus autentiskuma, kvalitātes un nekaitīguma novērtējums un prasmes pārbaužu organizēšana. 2020. Pieejams: <https://www.llu.lv/lv/projekti/apstiprinatie-projekti/2020/latvijas-izcelsmes-medus-autentiskuma-kvalitates-un> [skatīts: 09.11.2023]
22. Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts BIOR; Latvijas izcelsmes medus autentiskuma, kvalitātes un nekaitīguma novērtējums. 2021. Pieejams: <https://www.llu.lv/lv/projekti/apstiprinatie-projekti/2021/latvijas-izcelsmes-medus-autentiskuma-kvalitates-un> [skatīts: 09.11.2023]
23. Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts BIOR; Latvijas izcelsmes medus autentiskuma, kvalitātes un nekaitīguma novērtējums. 2022. Pieejams: <https://www.lbtu.lv/sites/default/files/files/projects/Medus%20atskaite%202022.pdf> [skatīts: 09.11.2023]
24. Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts BIOR; Latvijas izcelsmes medus autentiskuma, kvalitātes un nekaitīguma novērtējums un prasmes pārbaužu organizēšana.

2019. Pieejams: <https://www.llu.lv/lv/projekti/apstiprinatie-projekti/2019/latvijas-izcelsmes-medus-autentiskuma-kvalitates-un> [skatīts 09.11.2023]
25. Machado, A. M., Miguel, M. G., Vilas-Boas, M., & Figueiredo, A. C. (2020). Honey Volatiles as a Fingerprint for Botanical Origin—A Review on their Occurrence on Monofloral Honeys. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 2, p. 374). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25020374>
26. S. Seisonen, E. Kivima, and K. Vene, "Characterisation of the aroma profiles of different honeys and corresponding flowers using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry," *Food Chem.*, vol. 169, pp. 34–40, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2014.07.125.
27. C. Guyot, V. Scheirman, and S. Collin, "Floral origin markers of heather honeys: *Calluna vulgaris* and *Erica arborea*," *Food Chem.*, vol. 64, no. 1, pp. 3–11, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0308-8146(98)00122-8.
28. B. Plutowska, T. Chmiel, T. Dymerski, and W. Wardencki, "A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography," *Food Chem.*, vol. 126, no. 3, pp. 1288–1298, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.11.079.
29. I. Blank, K.-H. Fischer, and W. Grosch, "Intensive neutral odourants of linden honey Differences from honeys of other botanical origin," *Z. Fur Lebensm.-Unters. -Forsch.*, vol. 189, no. 5, pp. 426–433, Nov. 1989, doi: 10.1007/BF01028316.
30. BOUSETA, A., SCHEIRMAN, V., & COLLIN, S. (1996). Flavor and Free Amino Acid Composition of Lavender and Eucalyptus Honeys. In *Journal of Food Science* (Vol. 61, Issue 4, pp. 683–687). Wiley. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb12181.x>
31. Petretto, G. L., Tuberoso, C. I. G., Vlahopoulou, G., Atzei, A., Mannu, A., Zrira, S., & Pintore, G. (2015). Volatiles, color characteristics and other physico–chemical parameters of commercial Moroccan honeys. In *Natural Product Research* (Vol. 30, Issue 3, pp. 286–292). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1056186>
32. Guyot-Declerck, C., Renson, S., Bouseta, A., & Collin, S. (2002). Floral quality and discrimination of *Lavandula stoechas*, *Lavandula angustifolia*, and *Lavandula angustifolia*×*latifolia* honeys. In *Food Chemistry* (Vol. 79, Issue 4, pp. 453–459). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0308-8146\(02\)00216-9](https://doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00216-9)
33. Siegmund, B., Urdl, K., Jurek, A., & Leitner, E. (2017). "More than Honey": Investigation on Volatiles from Monovarietal Honeys Using New Analytical and Sensory Approaches. In *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry (Vol. 66, Issue 10, pp. 2432–2442). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05009>
34. Piasenzotto, L., Gracco, L., & Conte, L. (2003). Solid phase microextraction (SPME) applied to honey quality control. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 83, Issue 10, pp. 1037–1044). Wiley. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1502>
 35. ODEH, I., ABULAFI, S., DEWIK, H., ALNAJJAR, I., IMAM, A., DEMBITSKY, V., & HANUS, L. (2007). A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta*, and *Tolpis virgata*. In *Food Chemistry* (Vol. 101, Issue 4, pp. 1393–1397). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.03.046>
 36. Solayman, Md., Islam, Md. A., Paul, S., Ali, Y., Khalil, Md. I., Alam, N., & Gan, S. H. (2015). Physicochemical Properties, Minerals, Trace Elements, and Heavy Metals in Honey of Different Origins: A Comprehensive Review. In *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (Vol. 15, Issue 1, pp. 219–233). Wiley. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12182>
 37. Pohl, P., Steck, H., Sergiel, I., & Jamroz, P. (2011). Different Aspects of the Elemental Analysis of Honey by Flame Atomic Absorption and Emission Spectrometry: A Review. In *Food Analytical Methods* (Vol. 5, Issue 4, pp. 737–751). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9309-y>
 38. Di Bella, G., Lo Turco, V., Potortì, A. G., Bua, G. D., Fede, M. R., & Dugo, G. (2015). Geographical discrimination of Italian honey by multi-element analysis with a chemometric approach. In *Journal of Food Composition and Analysis* (Vol. 44, pp. 25–35). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.05.003>
 39. Commission, E. Guidance SANTE 11312/2021 – Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed Available online: https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-06/cff_animal_vet-progs_guidance_progs_erad_wd-2021-10502.pdf.
 40. Capela, N.; Xu, M.; Simões, S.; Azevedo-Pereira, H.M.V.S.; Peters, J.; Sousa, J.P. Exposure and risk assessment of acetamiprid in honey bee colonies under a real exposure scenario in *Eucalyptus* sp. landscapes. *Sci. Total Environ.* 2022, 840, 156485, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156485>.
 41. EFSA (European Food Safety Authority); Cabrera, C. L.; Pastor, M. P. The 2020 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal* 2022, 20, 7215, 57. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2022.7215>

42. Latvijas Vēstnesis. Laidiens: 26.03.2020., Nr. 61 Oficiālās publikācijas Nr.: 2020/61.22 Pieejams: <https://www.vestnesis.lv/op/2020/61.22> [skatīts: 09.11.2022]
43. EFSA (European Food Safety Authority). Scientific report on the 2017 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal 2019, 7, 5743, 152. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5743>
44. Humann-Guillemot, S.; Binkowski, Ł.J.; Jenni, L.; Hilke, G.; Glauser, G.; Helfenstein, F. A nationwide survey of neonicotinoid insecticides in agricultural land with implications for agri-environment schemes. J. Appl. Ecol. 2019, 56, 1502–1514, doi:10.1111/1365-2664.13392.
45. Costanzo, S.D.; Watkinson, A.J.; Murby, E.J.; Kolpin, D.W.; Sandstrom, M.W. Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? Sci. Total Environ. 2007, 384, 214–220, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.05.036.
46. Benbrook, C.M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. Environ. Sci. Eur. 2016, 28, 3, doi:10.1186/s12302-016-0070-0.
47. Battisti, L.; Potrich, M.; Sampaio, A.R.; de Castilhos Ghisi, N.; Costa-Maia, F.M.; Abati, R.; Dos Reis Martinez, C.B.; Sofia, S.H. Is glyphosate toxic to bees? A meta-analytical review. Sci. Total Environ. 2021, 767, 145397, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145397.
48. Motta, E.V.S.; Powell, J.E.; Moran, N.A. Glyphosate induces immune dysregulation in honey bees. Anim. Microbiome 2022, 4, 16, doi:10.1186/s42523-022-00165-0.
49. Raimets, R.; Naudi, S.; Mänd, M.; Bartkevičs, V.; Smagghe, G.; Karise, R. Translocation of Tebuconazole between Bee Matrices and Its Potential Threat on Honey Bee (*Apis mellifera* Linnaeus) Queens. Insects 2021, 13, doi:10.3390/insects13010045.
50. Rondeau, S.; Raine, N.E. Fungicides and bees: a review of exposure and risk. Environ. Int. 2022, 165, 107311, doi:https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107311.
51. Eiropas parlaments un Eiropas Savienības padome EIROPAS PARLAMENTA UN PADOMES REGULA (ES) 2018/848 (2018. gada 30. maijs) par bioloģisko ražošanu un bioloģisko produktu marķēšanu un ar ko atceļ Padomes Regulu (EK) Nr. 834/2007. Eir. Savien. Of. Vēstnesis 2018, 2012, 1–92.
52. Ballabio, C., Lugato, E., Fernández-Ugalde, O., Orgiazzi, A., Jones, A., Borrelli, P., Montanarella, L., & Panagos, P. (2019). Mapping LUCAS topsoil chemical properties at European scale using Gaussian process regression. In Geoderma (Vol. 355, p. 113912). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113912>
53. Négrel, P., Ladenberger, A., Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Sadeghi, M., Albanese, S., Andersson, M., Baritz, R., Batista, M. J., Bel-lan, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli,

- E., Ďuriš, M., Dusza-Dobek, A., Eklund, M., Ernstsén, V., ... Zomeni, Z. (2021). GEMAS: Geochemical distribution of Mg in agricultural soil of Europe. In *Journal of Geochemical Exploration* (Vol. 221, p. 106706). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106706>
54. Tóth, G., Hermann, T., Szatmári, G., & Pásztor, L. (2016). Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. In *Science of The Total Environment* (Vol. 565, pp. 1054–1062). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.115>
55. Drobner, U., & Tyler, G. (1998). In *Plant and Soil* (Vol. 201, Issue 2, pp. 285–293). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1023/a:1004319803952>