

Thomsen E., Andreassen R. Agricultural lime disturbs natural strontium isotope variations: Implications for provenance and migration studies // Science Advances. 2019. Vol. 5. eaav8083.

Zieliński M., Dopieralska J., Belka Z. et al. Strontium isotope identification of water mixing and recharge sources in a river system (Oder River, central Europe): A quantitative approach // Hydrological Processes. 2018. Vol. 32. P. 2597–2611.

*А.А. Глухова¹, Д.В. Киселева^{1,2}, М.С. Глухов^{2,3},
Т.Г. Окунева², А.Д. Рыбакова^{1,2}*

*¹ – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия
linaa_andreevna@mail.ru*

² – Институт геологии и геохимии

им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

³ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

Применение изотопных и микроэлементных методов анализа в геоэкологических исследованиях продуктов пчеловодства и биомониторинге окружающей среды

*А.А. Glukhova¹, D.V. Kiseleva^{1,2}, M.S. Glukhov^{2,3},
T.G. Okuneva², A.D. Rybakova^{1,2}*

¹ – Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

² – Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

³ – Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

Application of isotopic and microelement analyses in geocological studies of apicultural products and environmental biomonitoring

Abstract. The microelement composition and isotopic ratios (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) of bee tissues and apicultural products from the Perm krai, Republic of Bashkortostan, and Krasnodar krai are studied. The statistical data allow the classification of meads.

В последние годы подтверждение аутентичности и возможность отслеживания происхождения пищевых продуктов стали ключевыми требованиями для потребителей и производителей в масштабах всей планеты. Исторически продукты питания были привязаны к конкретным географическим регионам, но эти связи со временем утрачивались, главным образом, из-за процессов глобализации в пищевой промышленности. В свете увеличения глобальной торговли регулирование производства пищевых продуктов становится более значимым, и, следовательно, возникает повышенная потребность в создании новых методов и стратегий, способных выявлять происхождение продуктов питания, их источники или системы сельского хозяйства [Vagóni et al., 2015; Панасюк и др., 2023].

Мед и другие продукты пчеловодства, обладая высокой стоимостью, привлекают внимание в контексте оценки их подлинности, включая географическое происхождение и цветочные источники. Химический состав меда обычно связан с его ботаническим происхождением и в меньшей степени, с географическим регионом сбора, т. к. окружающая среда (например, почва и климат) определяет растительность, благоприятную для производства меда [Zhou et al., 2018; Magdas et al., 2021; Панасюк и др., 2023]. Мед содержит от 0.04 до 0.2 мас. % различных микроэлементов. Состав почвы, обусловленный геохимическими и геологическими особенностями, такими как региональная геология и климатические изменения, оказывает

влияние на состав и концентрацию металлов в меде. Содержания микроэлементов в нем может также служить индикатором загрязнения окружающей среды [Baroni et al., 2015; Ligor et al., 2022; Панасюк и др., 2023].

Исследование легких стабильных изотопов ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) важно при определении географического происхождения продовольственных товаров. Небольшие, но существенные различия в отношениях стабильных изотопов могут свидетельствовать об определенном ботанико-метаболическом и/или географо-геологическом происхождении продуктов.

Россия, обладая богатым наследием традиционного пчеловодства, играет ключевую роль в развитии этой отрасли, несмотря на сложные условия для сельского хозяйства в некоторых регионах. Продукты пчеловодства, такие как мед, маточное молочко, пыльца и другие также могут служить важными инструментами для биомониторинга окружающей среды [Smith, Weis, 2020; Ligor et al., 2022]. Исследования, направленные на контроль содержания тяжелых металлов, особенно важны в связи с продовольственной безопасностью и качеством окружающей среды [Smith, Weis, 2020; Smith et al., 2021; Ligor et al., 2022]. Дополнение элементного состава изотопными данными ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в цепочке пчела – мед (продукт пчеловодства) – почва – растения – медоносы – вода, а также использование хемометрических подходов для установления связей в этой цепи, позволит разработать метод подтверждения географического происхождения меда и продуктов пчеловодства. Исследования по данной теме широко развиты за пределами России, а работы отечественных исследователей по данному вопросу редки, что свидетельствует о высоком потенциале для развития данного направления.

Цель данного исследования заключалась в оценке возможности подтверждения географического происхождения меда и продуктов пчеловодства, а также оценке состояния окружающей среды на примере частной пасеки в г. Лысьва, Пермский край. Задачи исследования включали отбор пчел и образцов продуктов пчеловодства, растений, почвы и воды для изучения их микроэлементного состава и изотопного состава Sr. Объектами исследования стали пчелы, медовуха, полученная из меда, дождевая и подземная вода, а также растения и почвы, собранные с июля по сентябрь 2022 г. Для сравнительного анализа использована медовуха с. Архангельское (Республика Башкортостан) и г. Горячий Ключ (Краснодарский край).

Пробоподготовка и анализ образцов проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург). Вода, растительность, почвенные водные экстракты проанализированы в соответствии с разработанными и применяемыми в ЦКП «Геоаналитик» методиками. Пчелы к исследованиям подготовлены согласно методике [Murphy et al., 2020], а медовуха – методике анализа вин и спиртосодержащих продуктов, разработанной в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН [Рыбакова и др., 2023]. Микроэлементный состав (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U) проанализирован с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300S. Для хроматографии использовалась хроматографическая смола SR (100–200 меш, Triskem). Изотопный состав Sr (отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) измерен на магнитосекторном мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer).

Содержания вредных элементов в объектах исследования не превышают предела допустимой нормы, что позволяет положительно оценивать состояние окружающей среды в пределах исследуемой территории.

Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в цепочке пчелы – растения – почва – вода и продукте пчеловодства – медовухе приведено на рис. 1. Для медовухи приведены результаты определения в трех порциях, отобранных в разное время ее сбраживания. Предполагается, что исходное изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от пчел в медовухе понижается из-за использования

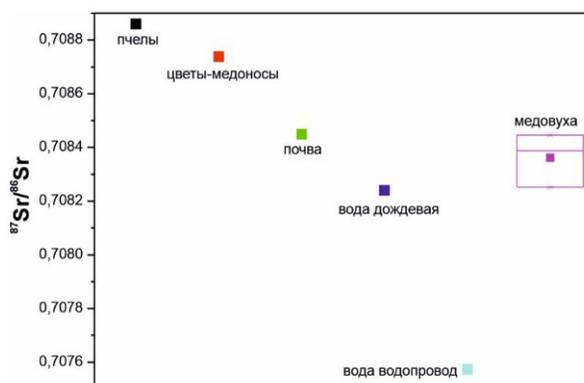


Рис. 1. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в пчелах, растениях-медоносах, водной почвенной вытяжке, воде и в медовухе.

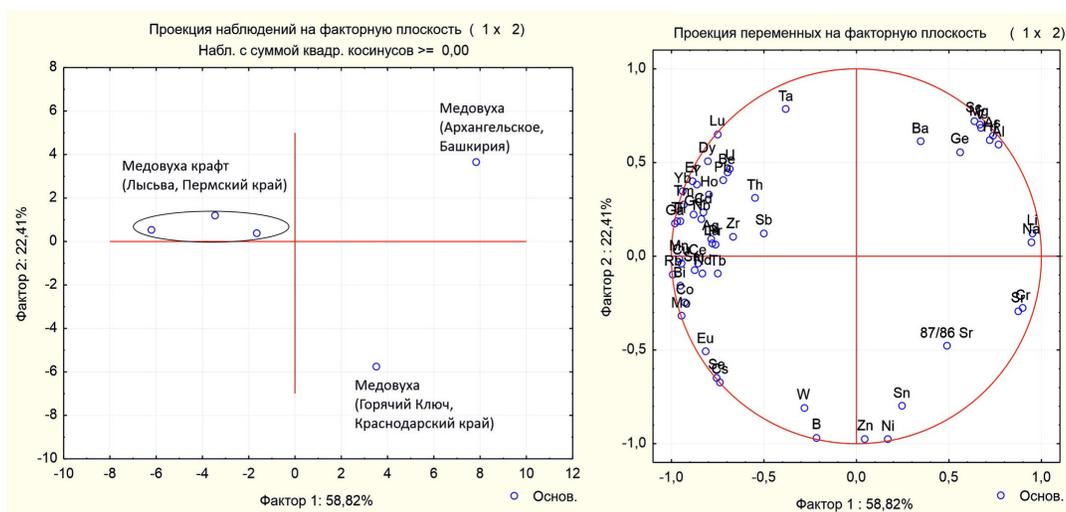


Рис. 2. Графические результаты анализа главных компонент исследованных образцов медовухи Пермского края, Республики Башкортостан и Краснодарского края по комбинации содержаний микроэлементов и изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

водопроводной воды, имеющей низкие изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (рис. 1). В программе Statistica V.10 выполнен анализ главных компонент, позволивший разделить исследованную медовуху на основе сочетания содержания ряда микроэлементов и изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (рис. 2). На графике проекций наблюдений на факторную плоскость видно, что три образца медовухи значительно отличаются. Это подтверждает различное географическое происхождение продуктов пчеловодства.

Таким образом, развитие изотопных и микроэлементных исследований пчел и продуктов пчеловодства представляет собой перспективное направление в геоэкологии. Результаты исследований позволят подтверждать географическое происхождение продуктов и проводить локальный и региональный биомониторинг территорий. Особый интерес представляют урбанизированные территории и прилегающие к ним зоны. Дальнейшие региональные исследования смогут расширить знания о возможностях использования предложенных биомониторов в качестве индикаторов состояния окружающей среды.

Литература

Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Свиридов Д.А., Ганин М.Ю. Индивидуальный комплексный подход к идентификации меда с использованием инструментальных методов анализа // Пищевые системы. 2023. Т. 6. № 2. С. 211–223.

Рыбакова А.Д., Окунева Т.Г., Киселева Д.В., Шагалов Е.С. Особенности пробоподготовки для ИСП-МС определения микроэлементного и изотопного состава стронция в российских винах // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2023. С. 241–243.

Baroni M.V., Podio N.S., Badini R.G. et al. Linking soil, water, and honey composition to assess the geographical origin of Argentinean honey by multielemental and isotopic analyses // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2015. Vol. 63(18). P. 4638–4645.

Ligor M., Kowalkowski T., Buszewski B. Comparative study of the potentially toxic elements and essential microelements in honey depending on the geographic origin // Molecules. 2022. Vol. 27. 5474.

Magdas D.A., Guyon F., Puscas R. et al. Applications of emerging stable isotopes and elemental markers for geographical and varietal recognition of Romanian and French honeys // Food Chemistry. 2021. Vol. 334. 127599.

Murphy D.T., Allen C.M., Ghidan O. et al. Analysing Sr isotopes in low-Sr samples such as single insects with inductively coupled plasma tandem mass spectrometry using N₂O as a reaction gas for in-line Rb separation // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2020. Vol. 34. e8604.

Smith K.E., Weis D. Evaluating spatiotemporal resolution of trace element concentrations and Pb isotopic compositions of honeybees and hive products as biomonitors for urban metal distribution // GeoHealth. 2020. Vol. 4. Iss. 7. e2020GH000264.

Smith K.E., Weis D., Scott S.R. et al. Regional and global perspectives of honey as a record of lead in the environment // Environmental Research. 2021. Vol. 195. 110800.

Zhou X., Taylor M.P., Salouros H., Prasad S. Authenticity and geographic origin of global honeys determined using carbon isotope ratios and trace elements // Scientific Reports. 2018. Vol. 8. 14639.

В.С. Игошева^{1,2}, Д.В. Киселева^{1,2}, Н.С. Упорова¹, Н.Г. Солошенко¹

¹ – Институт геологии и геохимии
им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
igosheva.v.s@ua.ru

² – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

Методика определения благородных металлов в углеродсодержащих породах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС)

V.S. Igosheva^{1,2}, D.V. Kiseleva^{1,2}, N.S. Uporova¹, N.G. Soloshenko¹

¹ – Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

² – Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Analysis of noble metals in carbon-bearing rocks using electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)

Abstract. The contents of Ag, Au and platinum group elements (PGE) of rocks typically measures portions of gram per ton, which requires using highly sensitive analytical methods and pre-concentration steps. In this work, a method for analysis of noble metals “from one sample” is developed. The optimal temperature and duration of firing and the parameters of autoclave sample decomposition are selected. A method of