

# Különböző típusú mézek elemanalízise

## Elemental analysis of different types of honeys

FAZAKAS Dalma, MUNTEAN Norbert, SÓGOR Csilla

csilla.sogor@ubbcluj.ro

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar

### Abstract

*We analysed 10 honey samples for 7 elements. 6 of the samples were of commercial origin, whereas 4 were homemade. We used atom spectroscopy method in the quantitative analysis of Na, Mg, K and voltammetry method in case of Cu, Pb, Cd and Zn. The highest values measured in the samples were the following: Mg:0,08 mg/g, K:2,1 mg/g, Na:1,1 mg/g. The heavy metal concentration values of the samples were in the following intervals: Zn: 0,02-0,08 mg/g, Cd: 0,002-0,038 mg/g, Cu: 0,001-0,020 mg/g, Pb: 0,001-0,040 mg/g. The cumulative heavy metal content (sum of the Cd, Pb, Cu and Zn quantity) was highest in the samples where the hives and the feed area of the bees were next to main roads.*

**Keywords:** honey, elemental analysis, atomic absorption spectrometry, voltammetry,

### Kivonat

*10 mézminta elemanalízisét végeztük el 7 elemre nézve. A minták közül 6 kereskedelmi forgalomból származott, 4 házi termelésű méz volt. A Na, Mg, K, mennyiségi meghatározásokhoz atomspektroszkópiai, a Cu, Pb, Cd, Zn mennyiségi meghatározásokhoz voltametriás módszert alkalmaztunk. A vizsgált mintákban mért legmagasabb értékek a következők voltak: Mg:0,08 mg/g, K:2,1 mg/g, Na:1,1 mg/g. A minták nehézfém-koncentrációinak értékei a következő intervallumokban voltak: Zn: 0,02-0,08 mg/g, Cd: 0,002-0,038 mg/g, Cu: 0,001-0,020 mg/g, Pb: 0,001-0,040 mg/g. Az össz-nehézfém-tartalom (a mintában található Cd, Pb, Cu és Zn mennyiségének összege) azokban a mintákban volt a legnagyobb, amelyeknél a kaptárak és a méhek takarmányterületei főút közelében helyezkedtek el.*

**Kulcsszavak:** méz, elemanalízis, lángfotometria, atomabszorpciós spektrometria, voltammetria

### 1. BEVEZETŐ

A méhek a virág nektárját [1] és más édes nedveket, mézharmatot [2] gyűjtenek össze majd saját szervezetükben mézzé alakítják és a lép sejtjeiben raktározzák. A méz alapvetően az invert cukor koncentrált vizes oldata, amely tartalmaz más szénhidrátokat is, enzimeket, aminosavakat, szerves savakat, ásványi és aromaanyagokat, viaszokat, pigmenteket és pollen szemcséket. Tartalmazza mindazokat az anyagokat is, amelyek a begyűjtés területére jellemzők [3]. Ezért a méz reprezentatív bioindikátor, mely segítségével vizsgálható a méhek takarmányterületén a levegő, víz, növények és a talaj szennyezettsége [4], [5]. A méz különféle fémeket tartalmazhat, mint Na, Ca, Mg, Cu, továbbá nyomelemeket, mint a Cr, Co, Mn, Zn, Fe amelyek nélkülözhetetlenek az élő szervezet számára de nagyobb mennyiségben fogyasztva toxikusak. A méz tarthatalmazhat nehézfémeket is, mint a Cd, Hg, Pb, amelyek az emberi szervezet számára már kis mennyiségben is toxikusak. Ezeknek jelenléte a mézben kevésbé vizsgált, szemben más veszélyes vegyületekkel, mint a peszticidek vagy antibiotikumok [6].

A fémek, nyomelemek, nehézfémek a növényi nektárból kerülhetnek a mézbe. A bányák és acélművek, ipari és városi területek vagy autópályák a méhek takarmányterületén vagy annak közelében növelhetik bizonyos nehézfémek felhalmozódását a mézben. Ugyanakkor magas nehézfém koncentrációt tükröz, a méz betakarítása, feldolgozása, előkészítése vagy tárolása során a nem megfelelő anyagok és eszközök alkalmazása, vagy a méhek farmakológiai kezelése. [7] A légkörben levő nehézfémek lerakódhatnak a méhek

szőrös testén és a virággal együtt eljuttatják azokat a kaptárba, valamint felszívódhatnak a nektárral is a virágokból, vagy a vízen és mézharmaton keresztül. [8]

A mézben a leggyakoribb fém a kálium, amely a teljes ásványianyag-tartalom 45-58%-át is kiteheti. A kálium és a foszfor nagyon fontos a méhcsalád normális növekedése szempontjából, magasabb koncentrációban ugyanakkor a felnőtt rovarok bénulását okozhatja. A magas cink tartalom a méhkolónia összeomlást zavarához is vezethet, aminek következtében a munkáméhek a kaptárt védelem nélkül hagyják. Az embereknél azonban az átlagos cink és vas tartalom megfelel a napi szükségletünk 15%-ának. [9]

A méz összetétele nagy mértékben függ a virágforrástól, valamint számos külső tényezőtől is, mint a hőmérséklet, évszak, környezeti tényezők, a méhek fiziológiai állapotától, és a méz feldolgozásától. Kémiai szempontból a méz szénhidrátok, diszacharidok és más oligo- és poliszacharidok koncentrált oldata. Monoszacharidok közül a méz fő alkotóelemei a glükóz és fruktóz, melyek körülbelül 65%-ban, míg a diszacharidok (szacharóz és maltóz) 10-15%-ban vannak jelen. A méz 18%-ban vizet tartalmaz. A szacharóz mennyisége fontos mutató lehet a méz minőségét illetően, mivel a mennyisége felhasználható a mézminták hamisításának felderítésére. A magas szacharóz tartalom arra utalhat, hogy a mézhez olcsó édesítőszeret, mint például a nádcukrot vagy finomított répacukrot, szirupokat adtak hozzá a korai betakarítás során. [10]

A méz viszkozitás és savas természetű, pH-ja 3,2-4,5 között mozog. Savtartalma és a glükóz által előidézett inzulin termelés növekedése miatt étvágyjavító hatású. [11]

Munkánk során 10 mézmintának vizsgáltuk az elemösszetételét. A minták egy része Szilágy megyei termelőtől származott, a többi kereskedelmi forgalomból szereztük be.

A vizsgált fémek (Na, Mg, K, Cu, Pb, Cd, Zn) mennyiségi meghatározásokhoz atomspektroszkópiai, valamint voltametriás módszereket alkalmaztunk.

## **2. MUNKAMENET**

### **2.1. Felhasznált vegyszerek és műszerek**

A kutatásunk során a Na, K, Mg mennyiségének meghatározására egy egyutas, moduláris HEATH EU-701 (Heath Co., Benton Harbor, MI, USA) típusú spektrofotométert használtunk. A porlasztó és a ködkamra AAS1 (Carl Zeiss Jen) típusú volt, a vájtatódú lámpa Perkin-Elmer.

Az optikai jel detektálására egy HR4000CG UV-VIS-NIR mikrospektrométert használtunk. A spektrométer jellemző adatai a következők voltak: méréstartomány: 200-1100 nm, belépő rész: 50 µm, detektor: Toshiba CCD, pixelszám: 3648, FWHM ~ 1.5 nm. A bemenő jelet egy 25 cm hosszú (QP 600 µm) optikai kábellel vezettük a spektrométerbe (Ocean Optics, Dunedin, USA). Az optikai sugárzást egy 5 mm átmérőjű és 10 mm fókusztávolságú kolimátor kvarclencse segítségével vezettük be az optikai kábelbe. Az adatgyűjtéshez Spectrasuite programot használtunk (Ocean Optics), amely lehetővé tette az alapkorrekciót, jelátlagolást és a különböző integrálási idők alkalmazását (100 ms - 300 s).

A Cd, Pb, Cu, Zn koncentrációját stripping voltammetria segítségével határoztuk meg, 797VA Computrace (Methorm AG, Herisau, Svájc) voltamétert használtunk, differenciál impulzus voltammetria üzemmódban.

A kísérletekhez pro analysis tisztaságú vegyszereket használtunk, amelyek a következők voltak: salétromsav, hidrogén-peroxid, perklórsav, puffer oldatok, 1000 ppm-es fémion kalibráló oldatok, kétszer desztillált víz.

### **2.2. A minták begyűjtése és feltárása**

A mézminták Románia különböző részeiről származnak. A házi mézeket Szilágy megyéből, Diósd valamint Désháza területeiről szereztük be, méztermelőktől, a többi mézmintát különböző élelmiszerboltokból, valamint méhészeti üzletekből vásároltuk Zilah környékéről. A mintákat a felhasználásig sterilizált műanyag-pohárban tároltuk, hűvös helyen.

A minták beszerzési helye illetve típusa az 1. táblázatban van feltüntetve.

1. táblázat: A minták fajtái, származási helye

Minta sor-száma	A méz fajtája	Származási hely
1.	Vegyes virágos (főleg napraforgó)	Désháza-Szilágy megye (házi)
2.	Akác	Diósad-Szilágy megye (házi)
3.	Repce	Diósad-Szilágy megye (házi)
4.	Napraforgó	Com. Ion Roată-Ialomița megye (üzleti)
5.	Hárs	Désháza-Szilágy megye (házi)
6.	Málna	Jilava-Ilfov megye (üzleti)
7.	Homoktövis	Jilava-Ilfov megye (üzleti)
8.	Erdei	Com. Ion Roată-Ialomița megye (üzleti)
9.	Koriander	Com. Ion Roată-Ialomița megye (üzleti)
10.	Mézharmat	Balázsfalva-Fehér megye (üzleti)

A műszeres analitikai módszerek nagy többsége, különösen a szervesetlen analízis, oldatokat igényel, ezért a mézmintákat fel kellett oldanunk. Az elemek meghatározásához fontos lépés a nagy mennyiségű szerves anyag roncsolása, mivel ezek fontos nyomelemeket tartalmaznak. A minta feltárására savas eljárást alkalmaztunk. Először a kimért mézhez 20 ml tömény salétromsavat öntöttünk majd homokfürdőn szinte szárazra pároltuk, ezután 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ot adtunk hozzájuk. Miután a peroxid nagyrésze elpárolgott HClO<sub>4</sub>-t adagoltunk a mintához és ismét majdnem szárazra pároltuk. Ezután a mintákat 50 ml-s mérőlombikba öntöttük és jelleg feltöltöttük desztillált vízzel. Ezután következett a szűrés majd a mérésig műanyag edényekben tároltuk.

### 3. EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

#### 3.1. A mézminták alkáli és alkáliföldfém tartalma

Az alkáli és alkáliföldfémek közül a Na-, K- és Mg-tartalmat vizsgáltuk.

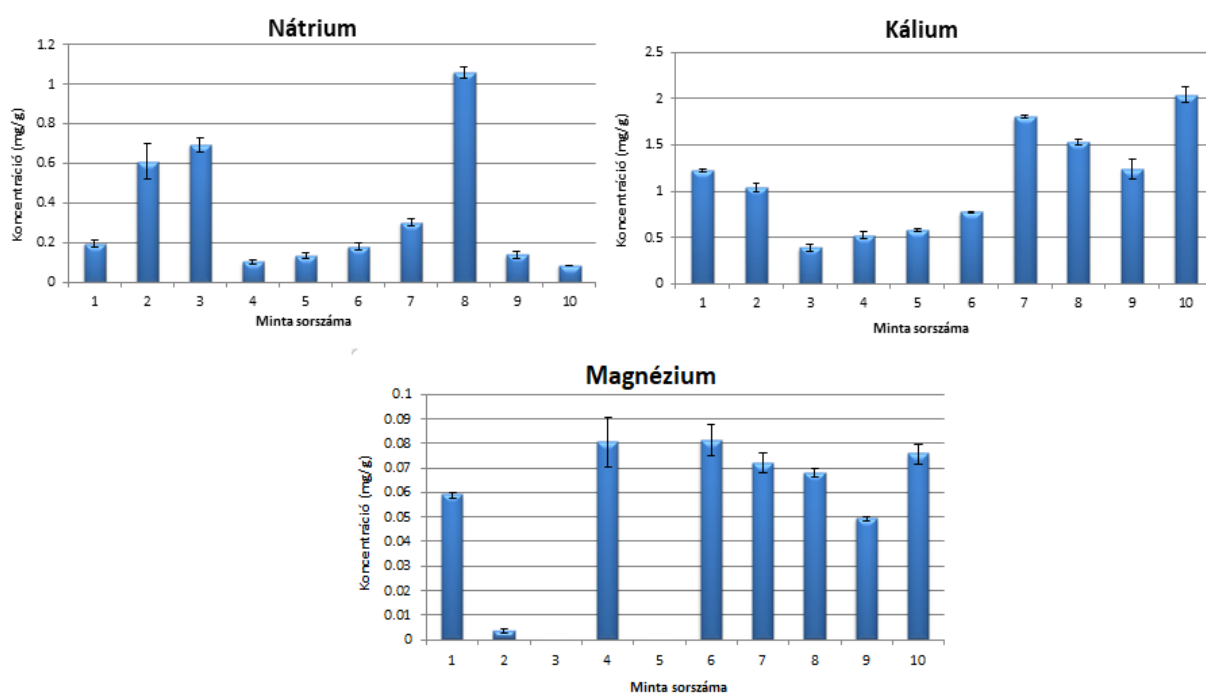
A Na és K elemek koncentrációjának meghatározását lángemissziós módszerrel a Mg-tartalom mérését lángatomabszorpciós eljárással végeztük. Az adott fémeket a következő hullámhosszon mértük, Na:589,4 nm, K:766,94 nm, Mg:285,2 nm

A kalibráláshoz a megfelelő fémion 1000 ppm-es oldatát használtuk fel, ebből készítettünk hígítást. A mérések kimutatási határát a vakpróba szórásából számoltuk ki. Minden mintát háromszor mértünk le annak érdekében hogy a relatív szórást megállapítsuk. A kapott analitikai teljesítményjelzőket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A mérések analitikai teljesítményjelzői

Fém	Kalibrálási görbe egyenlete	Kalibrálási görbe korrelációs koeficiense	Kimutatási határ (1 gramm mézre átszámolt)	Minták mérés során kapott átlag RSD %
Na	Intenzitás = $970,98c+356,02$	$R^2 = 0,990$	7,5 $\mu\text{g/g}$	8,2
K	Intenzitás = $1490,9c+449,73$	$R^2 = 0,994$	6 $\mu\text{g/g}$	4,5
Mg	Abszorbancia = $0,08c+ 0,0526$	$R^2 = 0,992$	2,1 $\mu\text{g/g}$	7,6

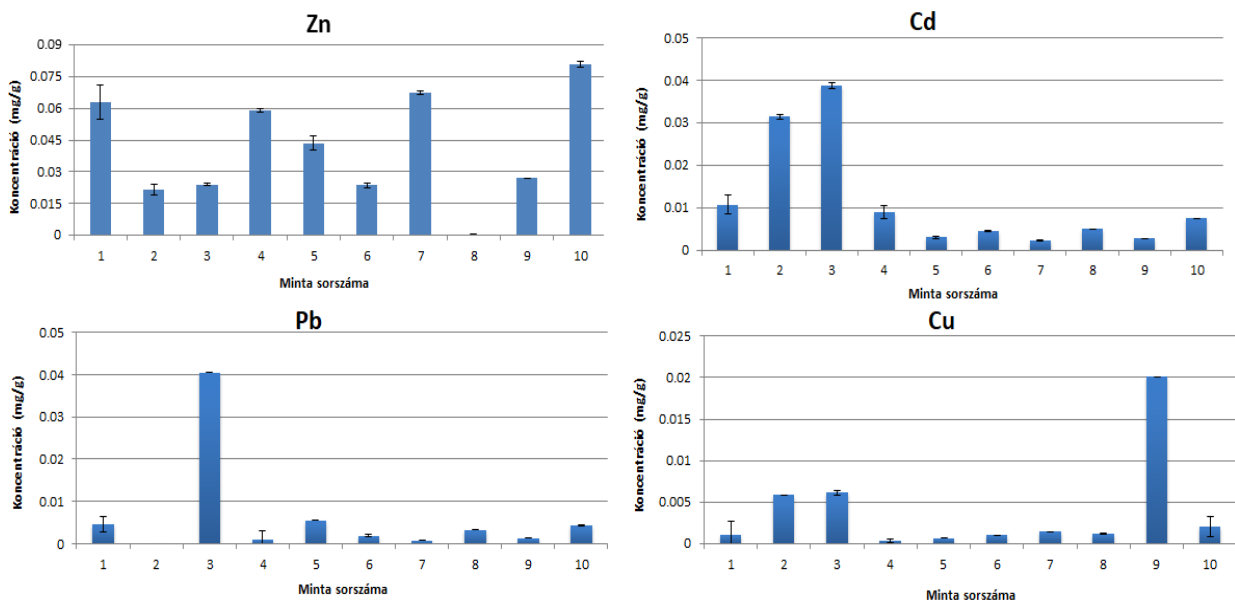
A minták mérése során kapott értékeket felhasználva kiszámoltuk hogy 1 gramm mézben hány gramm fém található. Az eredményeket a 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A mézminták Na, K és Mg-tartalma

### 3.2. A MÉZMINTÁK CINK, RÉZ, ÓLOM ÉS KADMINIUM-TARTALMA

A mézminták nehézfém-tartalmát stripping voltammetriás módszerrel határoztuk meg, a kalibrást standard addíció segítségével végeztük el. Az elektrokémiai cella minden esetben 5 ml H<sub>2</sub>O-t (kétszeresen desztillált), 5 ml puffert (4,5 pH) tartalmazott, ehhez adagoltunk 200  $\mu\text{l}$  mintaoldatot, majd háromszor ugyanennyi 10 ppm-es multielemes standard oldatot. Minden egyes mintát háromszor mértünk le. Az alkalmazott módszer az alábbi kimutatási határokkal rendelkezik: Zn:0,35  $\mu\text{g/g}$ , Cd: 0,12  $\mu\text{g/g}$ , Pb:0,56  $\mu\text{g/g}$ , Cu: 0,25  $\mu\text{g/g}$ . A kapott eredményeket a 2. ábra mutatja be.



2. ábra. A méz minták Zn, Cd, Pb, Cu tartalma

### 3.3. Eredmények és kiértékelésük

A nátrium koncentráció a 2., 3. és 8. minták kivételével alacsonyabb értéket mutatott. A 2. és 3. minta mind házi mézből származott. A kereskedelmi forgalomban vásárolt minták közül csak a 8. Na-tartalma volt nagy.

A vizsgált fémek közül a kálium-tartalom bizonyult a legnagyobbak. Kimagaslóbb értékek a 7., 8., 9. és 10. minták esetén figyelhetők meg, melyek mind üzletben vásárolt mézből származtak (homoktövis-, erdei-, koriander- és mézharmat méz).

Az alkáliföldfémek közül a magnéziumot mutattuk ki. A koncentráció értékek itt többnyire alacsonyok, a 3. és 5. minták esetén a kimutatási határ alatt voltak. Mindkét minta házi mézből származik (repce- és hársmez).

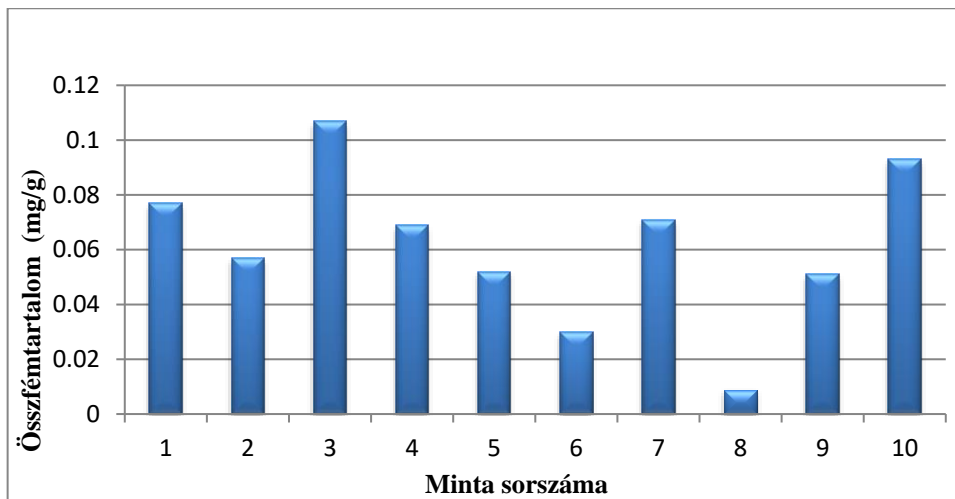
A minták cink koncentrációja 0,02-0,08 mg/g között váltakoztak. Magasabb értéket az 1., 7. és 10. minták esetén tapasztaltunk (vegyes virág-, homoktövis- és mézharmat méz). A 8. minta cink-tartalma a kimutatási határ alatt volt (üzletben vásárolt erdei méz).

Kadmium esetén mindegyik mintára meglehetősen alacsony koncentrációértékeket kaptunk, melyek 0,002-0,038 mg/g között váltakoztak. Kimagaslóbb értéket az 2. és 3. minta mutatott, melyek házi mézek (akác- és repceméz).

Az ólom tartalom is alacsony volt, 0,001– 0,01 mg/g koncentrációértékek között. A 3. mintában az ólomtartalom 0,04 mg/g-nak adódott.

A réz koncentrációk az előbbiekhöz hasonlóan alacsony értékeket mutattak, 0,001– 0,007 mg/g között váltakozva. A 9. mintában volt kimagaslóan nagy a réz-koncentráció, 0,02 mg/g.

Minden minta esetén számoltunk egy össz-nehezfémtartalmat, összeadva a mintában található Cd, Pb, Cu és Zn mennyiségét. A kapott értékeket a 3. ábra mutatja be.



3.ábra. A mézminták össz–nehézfém-tartalma

Az 3. ábrán jól látható, hogy az 3. minta környezete a legszennyezettebb. Ez a minta Diószád (Szilágymegye) területéről származó házi repceméz. Valószínű, hogy azért szennyezettebb a minta, mert jobban ki van téve az antropogén hatásoknak. A kaptárak és a méhek takarmányterületei autópálya mellett találhatóak. A kipufogógázból, gumiabroncsból, benzintől és olajokból származó szennyeződések következtében nehézfémek halmozódtak fel a mézben. A szintén Diószádról származó házi akácméz is viszonylag magas nehézfém koncentrációt mutatott. Ebben az esetben a méhkaptárak a termelők kertjében helyezkednek el, közvetlenül a mellékút mellett, 6–7 méterre, valamint a főúttól 400 méterre, emiatt magas a méz minta szennyezettsége.

A többi házi méz minta esetén már jóval kisebb értékeket kaptunk, melyek Désháza területéről származnak, kevésbé szennyezett a környezetük, mivel a méhkaptárak nem állandó helyre vannak kihelyezve, hanem egy kamionban találhatóak, melyet a falu különböző területeire szoktak kihelyezni, az úttól távolabb eső pontokra.

Az üzletben vásárolt mézek között nem található kiugró érték, sőt sok esetben jobb eredményeket szolgáltatnak, mint a házilag készített mézek. Az Ilfov megyéből származó 6. és 7. minta, a homoktövis- és málna mézek esetén, a méhkaptárak közvetlenül egy napraforgóültetvény mellett helyezkednek el, nagy távolságban a főúttól. A szintén üzletben vásárolt mézek közül a 4., 8. és 9. minták (napraforgó-, erdei és koriander méz) származási helye Ialomița megyében található, ahol a méhészek kaptárjai egy nagyobb területű mezőn vannak elhelyezve, közelebb a főúthoz, viszont nem annyira, hogy káros szennyeződések tudjanak felhalmozódni a méhek takarmányterületén. A 10. minta Fehér megyéből származik, a méhkaptárak szintén az úttól távolabb esően vannak kihelyezve.

## KÖVETKEZTETÉSEK

A kutatásunk során 10 méz mintát vizsgáltunk. Savas feltárás után a fémeket (Na, K, Mg, Zn, Pb, Cd, Cu) atomspektroszkópiás illetve voltammetriás eljárásokkal határoztuk meg. Az alkalmazott módszerek precizitása megfelelő volt (RSD minden esetben kisebb volt mint 10%-k). A kalibrálási görbék korrelációs koefficiense 0,99 értéknél nagyobb volt. A kalibrálási görbék meredekségéből arra lehet következtetni, hogy a mérések érzékenysége nagy volt. A kimutatási határok minden esetben kis értékek voltak.

A méz minták átlagosan 0,35 mg/g Na-t, 1,15 mg/g K-t, 0,18 mg/g Mg-ot, 0,041 mg/g Zn-et, 0,011 mg/g Cd-ot, 0,063 mg/g Pb-ot és 0,04 mg/g Cu-t tartalmaztak.

Egy adott méz elem tartalmának vizsgálatából lehet következtetni egy adott terület szennyezettségére, így ezek bioindikátoroknak is alkalmazhatóak.

A mézek fém–szennyezettségét vizsgálva arra a következtetésre lehet jutni hogy a boltban vásárolható mézek sok esetben kevesebb káros fémeket tartalmaznak.

El lehet mondani tehát, hogy a méhek takarmányterületei megválasztásakor, törekedni kell arra, hogy a lehető legtávolabb essenek azoktól a helyektől, melyek jobban ki vannak téve a szennyeződéseknek. A mézben levő nyomelemek ugyanakkor segíthetnek a környezeti minőség megbecslésében, ezáltal a méztermelők felmérhetik az esetleges problémákat és kiküszöbölhetik azokat. A mérések során összességében két kiugróbb értéken kívül, minden minta esetén elfogadható értékeket találtunk, mind a házi, mind a bolti mézek esetén.

## BIBLIOGRÁFIA

- [1] Pawel Pohl, Anna Dzimitrowicz, Krzysztof Greda, Piotr Jamroz, Anna Lesniewicz, Anna Szymczycha-Madeja, Maja Welna, Element analysis of bee-collected pollen and bee bread by atomic and mass spectrometry-Methodological development in addition to environmental and nutritional aspects, *Trends in Analytical Chemistry*, 2020, Volume 128, 115922
- [2] Vesna Vasić, Sladana Đurđić, Tomislav Tosti, Aleksandra Radoičić, Dražen Lušuć, Dušanka Milojković-Opse-nica, Živoslav Tešić, Jelena Trifković, Two aspects of honeydew honey authenticity: Application of advance analytical methods and chemometrics, *Food Chemistry*, 2020, Volume 305,125457
- [3] Zsófi Sajtos, Petra Herman, Sándor Harangi, Edina Baranyai, Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method, *Microchemical Journal*, 2019, Volume 149,103968
- [6] M. Tuzen, S.Silici, D.Mendil, M. Soylak, Trace element levels in honeys from different regions of Turkey, *Food Chemistry*, 2007, Volume 103, 325-330
- [4] Md. Solayman, Md.Asiful Islam, Sudip Paul, Yousuf Ali, Md. Ibrahim Khalil, Nadia Alam, Siew Hua Gan, Physicochemical Properties, Minerals, Trace Elements, and Heavy Metals in Honey of Different Origins: A Comprehensive Review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, Volume 15, 219-233
- [5] Stefania Squadrone, Paola Brizio, Caterina Stella, Sabina Pederiva, Fulvio Brusa, Paola Mogliotti, Annalisa Garrone, Maria Cesarina Abete, *Trace and rare earth elements in monofloral and multifloral honeys from Northwestern Italy; A first attempt of characterization by a multi-elemental profile*, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2020, Volume 61, 126556
- [7] Pawel Pohl, Aleksandra Bielawska-Pohl, Anna Dzimitrowicz, Piotr Jamroz, Maja Welna, Anna Lesniewicz, Anna Szymczycha-Madeja, Recent achievements in element analysis of bee honeys by atomic and mass spectrometry methods, *Trends in Analytical Chemistry*, 2017, Volume 93, 67-77
- [8] Oana Ciobanu, Hortensia Rădulescu, Monitoring of heavy metals residues in honey, *Research Journal of Agricultural Science*, 2016, Volume 48, 9-1
- [9] Aleksandar Ž. Kostić, Mirjana B. Pešić, Mirjana D. Mosič, Biljana P. Dojčinović, Maja M. Natić, Jelena Đ. Trifković, Mineral content of bee pollen from Serbia, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 2015, Volume 66, 251-258
- [10] Musa Özcan, Derya Arslan, Durmuş Ali Ceylan, *Effect of inverted saccharose on some properties of honey*, *Food Chemistry*, 2006, Volume 99, 24-29
- [11] Kaspérné Szél Zsuzsanna, *A selyemkóróméz kémiai vizsgálata és összehasonlítása az akácmézzel*, Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék, Élelmiszer-tudományi Doktori Iskola, Budapest, 2006