



1949

**MÉZEK ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSE ÉS
ALKALMAZÁSA KÖRNYEZETI VÁLTOZÁSOK
BECSLÉSÉRE**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Sajtos Zsófi

Témavezető: Dr. Gáspár Attila, egyetemi tanár

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2022.

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Kémia Tudományok Doktori Iskola K/2 programja** keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.*

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2022. augusztus 23.

.....
a jelölt aláírása

*Tanúsítom, hogy **Sajtos Zsófi** doktorjelölt **2018- 2022** között a fent megnevezett Doktori Iskola **K/2** programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2022. augusztus 23.

.....
a témavezető aláírása

MÉZEK ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSE ÉS ALKALMAZÁSA KÖRNYEZETI VÁLTOZÁSOK BECSLÉSÉRE

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: Sajtos Zsófi okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Tudományok doktori iskolája
(Koordinációs és analitikai kémia programja) keretében

Témavezető: Dr. Gáspár Attila, egyetemi tanár

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:

Dr.

tagok:

Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20...

Tartalom

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata.....	1
1. Bevezetés és célkitűzések.....	2
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1 Bioindikátorok és jelentőségük.....	6
2.2 Mézek, mint bioindikátorok.....	8
2.3 Mézek analitikai kémiai vizsgálatának lehetőségei.....	11
2.3.1 Mézek elemanalitikai vizsgálata.....	11
2.3.2 Mézek ásványianyag-tartalma és botanikai-geográfiai eredete közötti összefüggések.....	14
2.3.3 Mézek izotópanalitikai vizsgálata.....	17
2.3.4 Mézek 5-hidroxi-metil-furfurol tartalma.....	19
2.3.5 Mézek vizsgálata kapilláris elektroforézissel.....	21
3. Alkalmazott módszerek.....	25
3.1 Mintagyűjtés.....	25
3.2 Atomspektrometria.....	28
3.2.1 Minta-előkészítési módszer optimalizálása mézminták elemanalitikai vizsgálatához.....	28
3.2.2 Mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometria.....	29
3.3 Gyorsítós tömegspektrometria.....	32
3.4 UV-Vis abszorpciós spektroszkópia.....	33
3.5 Kapilláris elektroforézis.....	35
3.6 Statisztikai analízis.....	36
4. Eredmények és értékelésük.....	37
4.1 Minta-előkészítési módszer optimalizálása az elemanalízishez.....	37
4.2 MP-AES módszer optimalizálása.....	40
4.3 Magyar termelői mézek összehasonlító vizsgálata.....	44
4.3.1 Nektáradó növényfaj és a vizsgált elemek közötti kapcsolat.....	48

4.3.2 Nektáradó terület és a vizsgált elemek közötti kapcsolat.....	51
4.4 Hosszú távú környezetterhelés becslése „régi” mézek alkalmazásával	53
4.4.1 Akácmézek alkalmazási lehetősége hosszú távú környezetterhelés becslésére	56
4.4.2 Szántóföldi és harmat eredetű mézek alkalmazási lehetőségei hosszú távú környezetterhelés becslésére	66
4.5 Mézek hidroximetil-furfurol-tartalma.....	72
4.5.1 Módszerfejlesztési eredmények	73
4.5.2 Mézminták HMF-tartalmának változása a tárolási idővel	75
4.6 Kapilláris elektroforézis alkalmazása mézek elemanalitikai vizsgálatához	80
4.6.1 Fémionok meghatározása univerzális belső standard alkalmazásával	80
4.6.2 Mézek elektrokinetikus injektálása	83
4.6.3 Mézben lévő fémionok mennyiségi meghatározása.....	86
5. Összefoglalás.....	89
6. Summary	92
7. Köszönetnyilvánítás	96
8. Irodalomjegyzék.....	99
9. Függelék	120
10. Publikációs jegyzék.....	130

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

AMS	gyorsítós tömegspektrometria
ANOVA	varianciaanalízis
AOAC	Hivatalos Mezőgazdasági Vegyészek Szövetsége
CE	kapilláris elektroforézis
CRM	minőségtanúsított referenciaanyag
CZE	kapilláris zónaelektroforézis
GFAAS	grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria
HMF	5-hidroxi-metil-furfurol
HPLC	nagynyomású folyadékkromatográfia
JECFA	Élelmiszeradalékokkal Foglalkozó Közös Szakértői Bizottság
ICP-MS	induktív csatolású plazma tömegspektrometria
ICP-OES	induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
IUS	univerzális belső standard
LOD	kimutatási határ
LOQ	meghatározási határ
MP-AES	mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometria
NMR	mágneses magrezonancia spektrometria
NUTS	területi statisztikai rendszer nómenklatúrája
RDA	redundanciaanalízis
RSD	relatív szórás
SD	szórás
WHO	Egészségügyi Világszervezet

1. Bevezetés és célkitűzések

A méz kiemelt kereskedelmi jelentőséggel bíró fogyasztási termék, mely édes ízének és egészségre gyakorolt pozitív hatásának köszönhetően nagy népszerűségnek örvend.¹ A méz élvezeti értéke és a népi gyógyászatban betöltött szerepe mellett a környezeti változások becslésében is hasznos: mint egy bioakkumulációs folyamat végterméke, alkalmas a méhek környezetével kapcsolatos információ megőrzésére. A méhek virágról virágra járva gyűjtik a nektárt, miközben a levegőben szálló aeroszol és a virágzó növények pollenszemcséi a testükön lévő apró szőrszálakra tapadnak. A kaptárba érve ezek és a rajtuk, valamint a bennük felhalmozódó természetes és antropogén forrásból származó anyagok bekerülhetnek a méhviaszba és a mézbe. A kaptár körül a méhek beporzási területe akár a 7 km²-t is elérheti, ebben a viszonylag nagy zónában pedig közvetlenül és közvetve is érintkezésbe kerülhetnek a környezeti állapotot meghatározó anyagokkal.^{1,2} Amennyiben a gyűjtési területen valamely elem mennyisége megváltozik a talajban, a vízben vagy a levegőben, az megmutatkozik a növények, így a méhek által gyűjtött nektár, valamint pollen, ezáltal az adott területről származó méz összetételében is.³

A mézek komplex vizsgálata tehát az élelmiszerbiztonsági szempontok mellett környezetvédelmi megfontolásból is jelentős. A méhészeti termékek szervesen összetett komponensei lokális és nagyobb kiterjedésű környezeti jellemzők felderítésében is fontos adatokkal szolgálnak, környezeti indikátorként való alkalmazásukra számos példát találunk a szakirodalomban.⁴⁻¹⁰ Kellően nagy mintaszámot felvonultató hazai kutatás azonban kevés készült, melyek értékes információval gyarapították ugyan a magyarországi mézek összetételére vonatkozó ismereteinket, azonban sokszor kis mintaszámmal és területi lefedettséggel dolgoztak.¹¹⁻¹³ Maione és mtsai. egy 2019-es tanulmányukban kiemelik az atomspektrometriai módszerek eredményeit, mint a mézek eredetmeghatározásában fontos szerepet játszó adatokat. Szűk

keresztmetszetként említik azonban, hogy a magas mérési költségekkel összefüggésben a kutatások sokszor kis mintaszámot alkalmaznak ahhoz, hogy azokból statisztikailag releváns következtetéseket lehessen levonni.¹⁴ A környezeti állapot felmérésére és becslésére vonatkozó környezetanalitikai vizsgálatok kulcsfontosságú eleme a kellően nagy mintaszám, amihez sorozatelemzésre alkalmas, költséghatékony mérési módszerek optimalizálása szükséges.

Egyszerűbb élelmiszermatrixokhoz képest azonban a mézek elemzése analitikai szempontból nagyobb kihívást jelenthet változatos összetételüknek, valamint fizikai tulajdonságaiknak köszönhetően. A méhek „étrendjét” nem tudjuk szabályozni egyes haszonállatokéhoz képest, ahogyan az általuk bejárt területre sincs befolyásunk.¹⁵ A méz összetételét ezért elsősorban annak botanikai és geológiai eredete, az éghajlati adottságok, a gyűjtési periódusra vonatkozó aktuális meteorológiai jellemzők, valamint a kezelés és a tárolás körülményei fogják meghatározni. A változatos összetételéből és a különleges állagából kifolyólag standardizált elemanalitikai célú vizsgálati módszer kidolgozásához szükség lenne olyan minőségtanúsított referenciaanyagra, mely hűen tükrözi a mézek átlagos összetételét. Ennek létrehozására több EU szintű próbálkozás is folyamatban van, egyelőre azonban méz referenciaanyag nincs kereskedelmi forgalomban.^{16–18}

A mézekről elterjedt felfogás, hogy megfelelő tárolás mellett korlátlan ideig eltartható élelmiszerek, a méhek által hozzáadott anyagok konzerválják a minőségüket. A mézeknek ez a tulajdonsága, valamint a folyami és tavi üledékekből az őskörnyezeti jellemzőkre következtető kutatások¹⁹ együttesen vetik fel a kérdést, hogy amennyiben a méhészeti termékek képesek a jelenkor környezeti terhelését indikálni, a régi időkből származó mézek alkalmazhatók-e hosszabb időperiódusra vonatkozó környezeti rekonstrukciós célokra. Az üledékvizsgálatokban a geokémiai elemzések mellett kiemelt

szerep jut a kormeghatározásnak, ami az élelmiszeranalitikában is egyre szélesebb körben terjed. Whisky-k radiokarbon alapú kormeghatározása például kiváló alapot ad a hamisított évjáratok kiszűrésére.²⁰ Mézek radiokarbon (¹⁴C) tartalmának elemzésére nincs példa az irodalomban, viszont ezen minták korának független igazolása nagyban hozzájárulhat a mézek segítségével végzett környezeti rekonstrukciós vizsgálatokhoz.

Munkánk során méhészeti termékek környezetanalitikai elemzésével foglalkoztunk és azt vizsgáltuk, hogy a hazai termelői mézek milyen feltételekkel alkalmazhatók a nektáradó területek állapotának becslésére. Nagyszámú, változatos eredetű mézmintát sikerült gyűjtenünk, köztük régi, unikálisnak számító mintasorozatokat egészen az 1950-es évektől napjainkig. Doktori munkám során a következő célkitűzéseket fogalmaztuk meg:

1. Egy nagy mintaszámok esetén is költséghatékonyan alkalmazható mintaelőkészítési és mérési módszer optimalizálása méhészeti termékek elemanalitikai vizsgálatára mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométerrel (MP-AES).
2. A kidolgozott módszerrel hazai termelőktől származó mézek összehasonlító elemzése, ahol az ásványianyag-tartalom és az elemi szennyezők koncentrációjának meghatározása mellett botanikai, valamint geográfiai eredetű kapcsolatokat tárunk fel a mézek és a gyűjtési terület, valamint a nektárt adó növények között.
3. A mézek alkalmazhatóságának vizsgálata hosszabb időperiódusra vonatkozó környezeti változások indikálására, melyhez az elmúlt 60 évből minden évtizedet reprezentáló egyedi mintasorozatot alkalmazunk. A minták korának független meghatározásához mézmintákon először radiokarbon módszert használunk, majd a minták elemösszetétele, származási ideje, botanikai és földrajzi eredete közötti összefüggéseket elemezzük. A „*régi*” minták eltarthatóságát az 5-hidroxi-metil-furfurol

(HMF) koncentrációjának változásával jellemezzük, melyhez a White-féle HMF meghatározási módszer léptécsökkentésének optimalizálását is elvégezzük.

4. Célul tűztük ki a méz, mint nagy viszkozitású minta közvetlen elemzését (injektálását) kapilláris elektroforézis segítségével, kihasználva annak sajátosságait, az elektrokinetikus injektálást és az indirekt UV-detektálást.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Bioindikátorok és jelentőségük

A mezőgazdasági, városi és ipari tevékenységekből származó környezeti szennyeződések, valamint a felbukkanó kórokozók és az éghajlati ingadozások negatívan befolyásolhatják a mikrobiális, a növényi és az állati életet, valamint ebből kifolyólag az emberi egészséget. Ilyen szennyezők lehetnek többek között a toxikus fémek (Pb, Hg, Cd), a környezetben hosszú ideig jelen lévő vegyszerek, a légszennyező anyagok és a mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek. Ezek a szennyeződések drasztikus hatással lehetnek a környezetre; bejuthatnak a talajba és a talajvízbe, megjelenhetnek a levegőben, majd felhalmozódva a test szöveteiben különböző szervi elégtelenségeket és akár halált okozhatnak. A környezetünk valós idejű megfigyelése, adott természetes és antropogén eredetű szennyezések időbeni észrevétele kulcsfontosságú az emberi egészség és az ökoszisztéma megóvása érdekében.²¹

A környezet állapotának felmérésére és monitorozására a telepített mérőállomások mellett számos biotikus és abiotikus indikátor is alkalmazható. A bioindikátor olyan faj, amely előre láthatóan és jól definiáltan reagál a környezet minőségi változására, bioakkumulátornak pedig azon fajok nevezhetők, melyek képesek a szennyező komponensek felhalmozására.^{22,23} Mivel egy ökoszisztémában a fajok sokaságát nem lehet mind nyomon követni, elengedhetetlen olyan bioindikátor és bioakkumulátor csoportok alkalmazása, amelyek felhasználhatók az adott ökoszisztémán belüli állapotok és tendenciák értékelésére.²⁴

A bioindikátorok alkalmazásának mértéke évről évre növekszik, 1970 és 2005 között az *Ecological Indicators* folyóiratban a bioindikátorokkal kapcsolatos publikációk száma közel megtízszereződött. Ezek között is kimagasló helyen állnak (a legtöbb publikációval rendelkező témák) a levegő-

és vízminőséggel kapcsolatos kutatások, az emberi egészséget érintő környezeti problémák pedig a legkevésbé kutatott területek.²⁴ Az indikátorszervezeteken keresztül vizsgált paraméterek legtöbb esetben a fém és egyéb kémiai szennyezések, valamint a légszennyezés. Az alkalmazott indikátorszervezetek többségében növények, melyet 25%-ban a gerinctelenek, 12%-ban pedig a halak követnek.²⁴

Növény-, állat- és mikrobafajokat egyaránt használnak meghatározott területek biomonitorozására. Algákat, kétéltűeket, szúnyogokat és szúnyoglárvákat rutinszerűen alkalmaznak vízszennyezések vizsgálatára. Szintén kiváló indikátorai a vízminőségnek a plankton szervezetek, melyek a vízi ökoszisztéma alappilléreiként kiemelten fontos biomarkerek. A környezetükben végbemenő változásokra gyorsan reagálnak, így korai jelzéssel szolgálnak a vízminőség változására.²⁵⁻²⁹ A szitakötők és kétéltű állatfajok, mint például a békák és a varangyok mind a vízi, mind pedig a szárazföldi élőhelyek minőségének jó indikátorai.^{30,31} A csigák és a szarvasmarhák pedig olyan szárazföldi fajok példái, amelyek szintén alkalmazhatók bizonyos szennyezések monitorozására.³² Ezen kívül természeteket is használhatnak a talaj minőségének meghatározására.³³ A lepkék diverzitásának vizsgálatával pedig következtethetünk egyes területek ökoszisztémájának megváltozására, melyet többek között újonnan megjelenő invazív fajok és az éghajlatváltozás hatásai is befolyásolnak.^{34,35}

A bioindikátorok előnye, hogy viszonylag nagy területre vonatkozóan szolgáltatnak információt, általuk megfigyelhetővé válnak az esetleges szennyezések idő és helybéli változásai. Az abiotikus indikátorokkal való egyidejű megfigyeléssel pedig segítik az antropogén eredetű környezetszennyezések vegetációra gyakorolt hatásának becslését, a szennyezések mértékének és tendenciájának meghatározását. A jelzések

felismerése, értelmezése és értékelése viszont legtöbbször interdiszciplináris együttműködést igénylő feladat.³⁶

2.2 Mézek, mint bioindikátorok

A Magyar Élelmiszerkönyv szerint a méz a háziméhek (*Apis mellifera*) által növényi nektárból, vagy a növényi részek által kiválasztott nedvekből, illetve az ezekkel táplálkozó rovarok révén termelt anyagokból gyűjtött természetesen édes ízű termék. A méhek begyűjtik, raktározzák, majd dehidratálják és lépekben érlelik.³⁷ Eredet szerint megkülönböztethetünk virágmézeket (nektármézeket), valamint édesharmatmézeket (mézharmatméz), mely a növényi nedveket szívó rovarok (*Hemiptera*) által a növényi részek kiválasztott anyagából nyert méz.³⁷

Az európai mézelő méhek olyan beporzók, melyek rokon fajokkal együtt (*Apinae*) minden kontinensen megtalálhatók, a legfontosabb haszonnövények beporzásának közel 70%-át végzik. A méhek a tápláléklánc szerves részét képezik, így az élővilág nélkülözhetetlen alappillérei³⁸ és nem mellékesen kiváló bioindikátorként szolgálnak.²¹ A mézgyűjtés során a méhek ki vannak téve különböző káros anyagoknak, melyek bekerülhetnek a kaptárakba, ahol később kimutathatók akár az élelmiszerként felhasználható mézben is. Bár az egyes méhek érzékenyek a környezeti stresszhatásokra, a mézelő méhcsalád egésze valamivel ellenállóbb. Így felhalmozhatnak bizonyos szennyezőket anélkül, hogy azonnali összeomlással reagálnának. Ez lehetővé teszi a kolónia hosszú távú monitorozását az adott földrajzi területen lévő káros anyagok feltérképezésére és az ökotoxikológiai gradiensek térben és időben történő tanulmányozására.²¹

A méhek államalkotó rovarok, egy kaptárban időszakról függően 10.000-80.000 méh tartózkodik: ezek közül mindössze egy méhanya, pár száz here, valamint a kolónia legnagyobb részét adó dolgozó méhek.²¹ Ha feltételezzük, hogy egy kaptárban átlagosan csupán 10.000 dolgozó méh van,

és ezek a méhek egy nap 1000 virágból gyűjtenek nektárt és virágport, akkor az egy nap alatt gyűjtött méz mintegy 10.000.000 interakció eredményének tekinthető.² A kaptár körül a méhek gyűjtési területe több km², ebben a viszonylag nagy zónában érintkezésbe kerülhetnek természetes és antropogén forrásból származó anyagokkal.^{1,2} Ily módon a méhek és az általuk termelt méz kiváló indikátorai a gyűjtési terület környezeti állapotának.

Méheket már 1935-ben is alkalmaztak nehézfém-szennyezés monitorozására.³⁹ Ennek napjainkban sem elhanyagolható a jelentősége. Smith és mtsai. 2019-ben mézek ólom-izotóp összetételét elemezték kanadai mintákon, hogy megvizsgálják a városi, az ipari, a mezőgazdasági és a lakossági területek terheltségét.⁴⁰ Munkájuk során szignifikáns különbségeket találtak bizonyos zónák között: a forgalmas kikötők közeléből származó mézek toxikus elemtartalma nagyobb volt a külvárosi és vidéki területekről származó mézekéhez képest. Hasonló eredményekről számoltak be ausztrál kutatók is, akik megállapították, hogy a mézekben megjelenő ólom izotóparánya által a szennyezés forrása is megállapítható.⁴¹ Az ólom a reszuszpendáció eredményeképpen újramobilizálódik a porokból, szennyezve az élelmiszereket és az ökológiai rendszereket. Eredményeik megerősítették a mézek indikátorként való alkalmazhatóságának jelentőségét, mely alapján a hagyatékul kapott környezetszennyezések nyomon követésére is alkalmas lehet, különösen, ha a források ismertek és jól dokumentáltak.

2019 áprilisában a párizsi Notre-Dame székesegyház teljes tetőszerkezetét elpusztító tűz, a monumentális, történelmi jelentőségű épületben keletkezett felbecsülhetetlen kár mellett akut környezetszennyező hatással is volt a térségre. A székesegyház tetőszerkezetét a XVIII. században ólmot nagy mennyiségben tartalmazó szerkezeti anyagok felhasználásával készítették el, mely a tűz során jelentős mértékben (több száz tonna) került a környezetbe. Smith és mtsai. kutatása kiváló példa arra, hogy a mézek

összetételét hogyan befolyásolják a környezeti viszonyok. 2019 júniusában Párizs nyugati környékéről (uralkodó szélirány) származó mézekben szignifikánsan nagyobb ólomkoncentrációt tapasztaltak, referencia mintaként a Francia-Alpokból származó mézek ólomtartalmával összevetve. A mézek ólomtartalmában észlelt különbségek egyértelműen a székesegyházhoz kapcsolódó tüzesethez és a levegőbe jutó károsanyagokhoz köthetők.⁴

Kevés publikáció vizsgálja hosszabb időn keresztül a mézek és a méhek indikátorként való alkalmazását toxikus fémek értékelésében. Ezek közé tartozik spanyol kutatók munkája, akik 2007 és 2010 között öt kihelyezett állomáson tanulmányozták a méhekben és a mézben megjelenő Cd, Cr, Ni és Pb mennyiségét Córdoba térségében.⁶ Az ólom és a nikkell koncentrációiban térbeli különbségeket találtak, a nikkell mennyisége pedig szignifikánsan kisebb volt a városi területeken a mezőgazdasági, az erdős, illetve az ipari területekhez viszonyítva. Az ólom mennyisége a mezőgazdasági területeken volt szignifikánsan kisebb. A vizsgált toxikus fémek koncentrációinak időbeni alakulásában egyaránt sikerült éves és havi változásokat is kimutatniuk. A króm például 2009-ben jóval nagyobb mennyiségben volt jelen a vizsgált nektármintákban, mint 2010-ben. A nektárban az ólom mennyisége májusban volt a legnagyobb, míg a króm koncentrációja ezzel ellentétben a májusi időszakban bizonyult a legkisebbnek. A nikkell koncentrációjában nem találtak jelentős időbeni változást. A vizsgált nektármintákban a króm 2007-ben egy, 2009-ben pedig az öt vizsgált terület közül négyenél aggodalmat keltő koncentrációban volt jelen ($>0,015$ mg/kg). A nikkell mennyisége a hároméves időintervallum alatt egy esetben, 2009-ben lépte át az elfogadhatónak tartott küszöbértéket (0,2 mg/kg). Az ólom esetében nem detektáltak az elfogadhatónál nagyobb koncentrációt (0,05 mg/kg). Eredményeik alapján megállapították, hogy mind a méhek, mind pedig a méz kiegészítő információt adhatnak a légszennyezésről és az egyéb környezeti fémterhelésekről.⁶

A kaptárban azonban nem csak a szerves anyagok felhalmozódása lehet jelentős. A méhviaszban például, mely hosszú időn keresztül is a kaptárban maradhat, nagy affinitással akkumulálódnak a szerves molekulák, melyek többek között származhatnak a mezőgazdaságban használt peszticidekből, vagy akár a méhész által alkalmazott állategészségügyi szerekből.^{42,43}

2.3 Mézek analitikai kémiai vizsgálatának lehetőségei

2.3.1 Mézek elemanalitikai vizsgálata

Az atomspektrometria az elemanalitika egyik leggyakoribb vizsgálati eljárása, mely készülékei megtalálhatók az egyetemeken, kutató és fejlesztő intézményekben, üzemi, környezetvédelmi, minőségbiztosító és ellenőrző laboratóriumokban.⁴⁴ A technika segítségével szinte bármilyen mintából gyorsan és nagy érzékenységgel határozható meg mintegy 70-80 elem pontos koncentrációja. Egyik legelterjedtebb módszere az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES), melyet Greenfield és Fassel 1963-ban szabadalmaztatott.⁴⁵

Az ICP-OES készülékeknél a plazmagáz, a segédgáz és az öblítőgáz általában argon (az utóbbi héliummal vagy nitrogénnel is helyettesíthető). A plazmaégő 3 koncentrikus körből áll, mely belsejében a mintaáram, középen a plazmagáz, a külső körben pedig a segédgáz áramlik. Az új típusú készülékekben egyszerre végezhető axiális és radiális irányú megfigyelés is, mely polikromátor és CCD (töltéscsatolt) detektor alkalmazásával lehetővé teszi a kiválasztott elemek egyidejű detektálását. A közel 8000-10000 K hőmérsékletű argon plazma nagy érzékenységgű meghatározást tesz lehetővé, ezen a hőmérsékleten a nehezen gerjeszthető elemek, illetve egyes nemfémek is vizsgálhatók.⁴⁶

Az ICP-OES technika gyors (1-2 perc/minta), pontos, és robusztus multieleemes analízist biztosít, mely kimutatási határai a $\mu\text{g/L}$ - ng/L tartományban mozognak, az analitikai görbék lineáris tartománya pedig az 5-6 koncentráció nagyságrendet is eléri.⁴⁵⁻⁴⁷ Nem véletlen széleskörű jelenléte a rutinanalitikai laboratóriumokban, viszont hátrányai közé tartozik az aránylag nagy bekerülési és fenntartási költség.

Az utóbbi években az elemanalitika területén történt egyik áttörést a mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométer kereskedelmi forgalomban való megjelenése jelentette, amely komoly technikai újításokkal küzdött le a hagyományos mikrohullámú gerjesztőforrások rossz termikus kapacitásából adódó hátrányait. Hammer 2008-as szabadalmát követően 2012-ben az Agilent Technologies műszergyártó cég képviselőjében került forgalomba az MP-AES elnevezést viselő spektrométer, amely nitrogéngenerátorral fenntartott robusztus plazmája költséghatékony elemzést tesz lehetővé.

Az MP-AES készülékben a plazmaéggő vertikális irányú, melynél a megfigyelés axiális irányból történik. A plazma hőmérséklete 5000-6000K, amely elmarad az ICP-OES készülékeknél alkalmazott argonplazma hőmérsékletétől, ebből kifolyólag pedig megközelítőleg egy nagyságrenddel magasabb kimutatási határokkal rendelkezik ($\mu\text{g/L}$ tartomány), mint az induktív csatolású készülékek, habár egyes elemekre (például alkálifémek) jobb érzékenységet mutat.⁴⁸ A készülék optikai rendszere egy Czerny-Turner típusú monokromátorból áll, mely szekvens meghatározást tesz lehetővé, így a mérési idő az ICP-OES készülékeknél tapasztaltakhoz képest hosszabb, a mérendő elemek számával arányosan növekszik.

Az MP-AES költséghatékony és precíz multieleemes analízist biztosít a kutató- és egyéb laboratóriumok számára, jó alternatívát jelenthet a rutinelemzésben jelenleg is elterjedt, azonban nagyobb fenntartási és bekerülési költséget viselő induktív csatoltású műszerekhez képest.⁴⁹ Szintén

alkalmas lehet a monoelemes, lángatomabszorpciós (FAAS) készülékek adott analitikai feladatokban történő kiváltására, melyektől egy-két nagyságrenddel jobb kimutatási határokkal rendelkezik, működéséhez pedig nem szükséges gyúlékony és drága gázok használata - a nitrogénplazmához szükséges nagy tisztaságú gáz nitrogéngenerátor segítségével könnyen előállítható.

Az MP-AES készüléket az elmúlt években több felhasználási területen tesztelték olyan mintamátrixokon, melyek többek között petrokémiai, mezőgazdasági, környezeti, geokémiai és humánbiológiai kutatásokból származnak.⁵⁰⁻⁶² Mézek és méhészeti termékek elemanalitikai vizsgálatában leggyakrabban az ICP-OES és ICP-MS módszereket alkalmazzák.^{12,63-67} MP-AES készülékre optimalizált mézvizsgálati módszerleírás munkánk 2016-os kezdetekor még nem volt elérhető a szakirodalomban. Majd 2018-ban, saját eredményeink⁶⁸ publikálásával párhuzamosan jelent meg egy MP-AES módszert mézminták elemzésére alkalmazó szakkikk.⁶⁹

A mézek kifejezetten bonyolult mátrixot jelentő mintatípusok, szárazanyag-tartalmuk közel 80%-át cukrok adják. Ezzel szemben az elemanalitikai mérések fókuszában lévő ásványianyagok mindössze 0,1-1%-ot tesznek ki és ennek még kisebb részét jelentik a szennyező elemek.⁷⁰ Az interferenciát okozó, diverz mátrixból történő szelektív meghatározás kihívást jelent az analitikus számára, ezért a mézmintákra kidolgozott módszerek a bonyolultabb élelmiszeripari termékeket reprezentálva átültethetők a kevésbé összetett kísérő anyagokat tartalmazó, egyéb környezeti- és élelmiszermintákra is. A humánbiológiai és környezetegészségtani szempontból egyaránt káros hatással bíró toxikus elemek analízise külön figyelmet kíván ezeknél, a főként emberi fogyasztásra szánt termékeknél.

Az elemanalitikai célú mintaelőkészítést általában megszabja, hogy milyen technikával történik az analízis, illetve, hogy makro, mikro, vagy

nyomnyi mennyiségben jelen lévő elemek vizsgálata a cél, esetleg a meghatározni kívánt elem illékony-e. A szakirodalmi módszerleírásokban a mézminták előkészítése terén egyes esetekben szárítást alkalmaznak,^{69,71,72} más esetekben azonban nedves tömeggel dolgoznak.^{12,73} A témában megjelent publikációk nagy részében elemanalitikai mérésekre valamilyen nedves roncsolással, általában salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével készítik elő a mintát, a zavaró szerves komponensek elbontásával.^{12,73,74}

Jelenleg a mézek vonatkozásában elemanalitikai célra nem áll rendelkezésre kereskedelmi forgalomban kapható minőségtanúsított referenciaanyag (CRM - certified reference material), ami a bonyolult mintamatrixszal magyarázható.^{16,75,76} Referenciaanyag hiányában nincs olyan univerzális módszer, mely a mézek elemanalitikai mintaelőkészítését standardizálná, így a témában elérhető irodalom is tartalmaz ellentmondásos részeket, mint például a szárítási lépés szüksége, vagy éppen kihagyása a mintaelőkészítés során. Élelmiszeranalitikai célból történő vizsgálatoknál az eredmények nedves tömegrre való számítása reprezentálja a ténylegesen fogyasztásra kerülő mennyiségeket. Azonban környezetanalitikai célból történő elemzéseknél, ahhoz, hogy a több országon átívelő eredmények kvantitatív összehasonlítása lehetséges legyen, a minták nedvességtartalmának ismerete, vagy pedig az eredmények száraz tömegrre való számítása elengedhetetlen. A vizsgálandó mintamatrixot jól reprezentáló referenciaanyagra a mérési módszer analitikai teljesítőképességének ellenőrzésében is nagy szükség lenne.

2.3.2 Mézek ásványianyag-tartalma és botanikai-geográfiai eredete közötti összefüggések

A mézek és méhészeti termékek számos élelmiszeranalitikai és környezetvédelemmel kapcsolatos publikáció tárgyát képezik. A mézek

ásványianyag-tartalma felhasználható a méz eredetiségének biztosítására, hamisítás kiszűrésére, mely ennél a nagy piaci potenciállal rendelkező termékénél kiemelt jelentőségű. A mézek eredetiségének bizonyítása mellett az ásványianyag-tartalom tükrözheti a nektáradó terület helyi szennyezettségét, mivel ezekben a termékekben felhalmozódhatnak a talajból, a vízből vagy a levegőből származó szennyezőanyagok is.^{72,77} Számos kutatás mutat rá a mézek elemtartalma és a botanikai, valamint a földrajzi eredetük közti kapcsolatra,^{14,73,78–82} melyekben legtöbbször kemometria eszközök alkalmazásával értékelik az eredményeket.^{14,83}

A mézek ásványianyag-tartalma a bennük megtalálható egyéb komponensekhez (cukrok, víz) képest csekély, mégis olyan elemeket tartalmaznak, melyek az emberi szervezet számára nélkülözhetetlenek. Ezen elemek feladata a szervezetben a normál fiziológiai válaszok fenntartása, a teljes anyagcsere indukálása, a keringési és reprodukciós rendszerek stimulálása, valamint a biokémiai reakciók katalízise.⁸⁴ A mézek ásványianyag-tartalma 0,1-0,2% körüli nektár eredetű mézekben, harmat eredetű mézekben valamennyivel nagyobb, 1% körüli.¹² Az elemtartalom függ a környezettől, a nektáradó növényfajtól, a talajtól, valamint korrelál a méz színével.⁸⁵ Legnagyobb mennyiségben előforduló elem a mézekben a kálium, amely az ásványianyag-tartalom 45-84%-át adhatja.⁷⁰ További fontosabb makroelemek még a nátrium, a magnézium, a kalcium, a foszfor, a klór és a kén.⁷³ Nyomelemként megtalálható még a vas, a réz, az alumínium, a kadmium, a króm, a lítium, a mangán, a cink, a bór, a bárium, a bizmut, a nikkel és a stroncium.^{73,86,87}

Bogdanov és mtsai. 95 db svájci mézminta elemanalitikai vizsgálatát végezték el, mely során a mintákat botanikai és földrajzi eredetük szerint csoportosították, majd statisztikai analízisnek vetették alá az eredményeket.⁷⁹ Ahogyan Maione¹⁴, úgy Bogdanov is arra a konklúzióra jutott, hogy a kis

mintaszámú csoportoknál csak nagy bizonytalansággal tud következtetéseket levonni az elemtartalom és egyéb paraméterek közti összefüggésekben. Szintén megállapították, hogy az általuk vizsgált nyomelemek koncentrációja az elektromos vezetőképességi értékekkel együtt alkalmazható a mézek botanikai eredetének meghatározására. Az olyan toxikus fémek, mint az ólom, a króm és a kadmium mennyisége a mézekben határérték alatti volt. Az ólom és a króm koncentrációja azonban nem korrelált a vezetőképességi adatokkal, melyből arra a következtetésre jutottak, hogy ezek az elemek valószínűleg nem disszociált kation formájában vannak jelen a mézben és feltehetőleg légszennyezés útján jutottak a kaptárba.⁷⁹

Magyarország tekintetében viszonylag kevés elemanalitikai célú mézekkel kapcsolatos kutatás elérhető. Ezek egy része élelmiszeranalitikai vonatkozásban vizsgálja a mézeket, így nem tér ki minden környezetanalitikai szempontból releváns elemre és/vagy kisebb mintaszámmal dolgozik.^{11-13,64,88-90} Maione és mtsai. eredményei rávilágítanak arra, hogy a sokváltozós adatelemzéseket alkalmazó kutatásoknál a minél nagyobb és csoportonként homogénebb mintaszámmal való munka az előnyösebb, a mintaszám növelése pozitívan befolyásolja a konfidenciaszintet.¹⁴

Ajtony és mtsai. 2007-ben magyarországi mézekben lévő nehézfémek (As, Cd, Cu, Cr és Pb) mennyiségét elemezték GFAAS módszerrel 42 mézmintában. Munkájuk során az egészségügyi határértékkel rendelkező elemeket tekintve nem találtak olyan mézet, amely ne felelt volna meg az élelmiszeripari követelményeknek.¹¹

Az eddigi legátfogóbb hazai vizsgálatokat Czipa és mtsai. végezték; 2015-ben 34 magyarországi mézminta ásványianyag-tartalmát elemezték ICP-OES és ICP-MS módszerrel.¹² Eredményeiket lineáris diszkriminancia-analízis segítségével értékelték. Sikeresen megkülönböztettek több magyarországi mézfajtát (akác, repce, napraforgó) elemtartalmuk alapján.

Megállapították, hogy a mézek mikroelem-tartalmára jelentős hatással van a nektáradó terület geokémiai adottsága, a makroelem-tartalmat pedig inkább a botanikai eredet befolyásolja.⁹⁰ 2018-ban, eddigi kutatásukat folytatva 140 magyarországi mézminta makroelem-tartalmát elemezték, szintén ICP-OES módszerrel.⁸⁹ Munkájuk során nem csupán a makroelemek koncentrációit, hanem egymáshoz viszonyított mennyiségeit is vizsgálták. Megállapították, hogy a K/Na és K/Mg aránya alapján az elemzett mézek 100%-os pontossággal voltak csoportosíthatók botanikai eredetük szerint. 2019-ben Czipa és mtsai. 44 hazai akácméz fizikai-kémiai paramétereit elemezték (pH, vezetőképesség, HMF-tartalom, diasztáz-aktivitás, stb). valamint 11 elem (As, B, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Na, P, S, Zn) koncentrációját is tanulmányozták a mintákban ICP-OES technikával. Munkájuk során vizsgált akácmézek közül kevesebb, mint a minták fele elégítette ki a velük szemben támasztott hivatalos minőségi követelményeket.¹³

Bodó és mtsai. 2020-ban megjelent publikációjukban magyarországi repce- és medvehagymamézek elemösszetétele mellett azok pollen- és antioxidáns-tartalmát is vizsgálták.⁸⁸ A pollenanalízis segítségével igazolni tudták a minták eredetét, illetve kiszűrni a helytelen eredetmegjelölésű mézeket. Az elemanalízist szintén ICP-OES módszerrel végezték, toxikus fémeket nem találtak kimutatási határ feletti koncentrációban a vizsgált mézekben.

2.3.3 Mézek izotópanalitikai vizsgálata

A méz a világ harmadik legnagyobb mennyiségben hamisított élelmiszere, ez a tény megkívánja az analitikai technikák folyamatos fejlesztését a hamisítások minél pontosabb azonosítására.⁹¹ A leggyakrabban alkalmazott eredetiségvizsgálati módszerek általában az izotópanalitikához köthetők. A stabil izotóp ($\delta^{13}\text{C}$) analízist a rutinanalitika, nemzetközi (AOAC

998.12) és a magyar szabvány (MSZ 6943-4:1982) is alkalmazza a mézek eredetiségvizsgálatára, mézhamisítások kiszűrésére.⁹² Más izotópanalitikai eljárások, mint például $\delta^{15}\text{N}$ és $\delta^{34}\text{S}$ elemzés, NMR vizsgálatok, izotóp, - és elemanalitikai „ujjlenyomat” is kiválóan alkalmazhatók hamisítás vizsgálat mellett a mézminták geográfiai és botanikai eredetének meghatározására is többváltozós statisztikai módszerekkel összekötve, melyeket több kutatásban is bizonyítottak.^{15,93–104} Zhou és mtsai. 100 db nagyrészt ausztrál mézmintát elemeztek, melyek 27%-a megkérdőjelezhető eredetűnek bizonyult a fehérje és stabil izotóp vizsgálatok alapján.⁹¹

A környezetanalitikai tanulmányokban gyakran alkalmazott radiokarbon (C-14, ^{14}C) elemzés hasznos információt adhat a minták koráról, az egyes minták $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparánya pedig információt hordozhat a minta keletkezésével és szénforrásával kapcsolatban. A szerves anyagok radiokarbon alapú kormeghatározása alkalmazható jelenkori és régészeti leleteknél¹⁰⁵ és az atmoszferikus radiokarbon bombacsúcs alapú kalibrációval modern kori mintáknál is széleskörűen használják a technikát. Mézek radiokarbon elemzésére viszont még nem található példa az irodalomban.^{20,106–109}

Az egyes minták korának független meghatározása a multidiszciplináris, archeológiai kutatások mellett hozzájárulhat többek között eredetiségvizsgálattal kapcsolatos tanulmányokhoz is. Cook és mtsai. elsőként vizsgálták whisky radiokarbon tartalmát: ^{14}C alapú kormeghatározással szűrték ki több hamisított évjáratú italt.²⁰ Radiokarbon alapú elemzés elvégezhető humán és állati eredetű mintákon is, mivel az élő szervezetek $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányát befolyásolja az étrend, a légkör ^{14}C tartalma, valamint a szervezet anyagcsere folyamatai.¹⁰⁷ Wild és mtsai. több, dísz tárgyként használt afrikai elefántagyar radiokarbon tartalmát analizálták az 1960-as évekből, melyek korát igazolni tudták. Megállapították, hogy az általuk vizsgált minták valóban az orvvadászat betiltása előtti időből származtak.¹⁰⁹ Rinyu és mtsai.

emberi szemgolyó különböző típusú szöveteit vetette alá radiokarbon elemzésnek. Munkájuk eredményeként megállapították, hogy a szem külső részeitől a belső felé haladva az egyes szövetek ^{14}C tartalma csökken, a szem legfiatalabb szövete pedig a retina.¹⁰⁷

A radiokarbon alapú kormeghatározásnak szintén nagy szerepe van a tavi és folyami üledékminták vizsgálatában, mivel független információt adhat az egyes szelvények valós keletkezési idejéről. Az üledékminták összetétele tükrözi a keletkezési körülményeikre jellemző környezeti állapotot, analízisük paleolimnológiai kutatások alapját képezi.^{19,110}

2.3.4 Mézek 5-hidroxi-metil-furfurol tartalma

A mézek olyan élelmiszerek, melyek hagyományos értelemben véve nem romlanak meg. Az olyan mikrobiológiai folyamatok, mint a penészedés a méz savas pH-jának és nagy cukortartalmának köszönhetően ritkán fordulnak elő. A mézek szinte korlátlan idejű eltarthatósága viszont nem feltétlenül jelenti a korlátlan ideig tartó fogyaszthatóságot. Az idő múlásával egyes vegyületek átalakulnak, bomlani kezdenek, a bomlástermékek pedig akár káros hatással is lehetnek az egészségre.

Az 5-hidroxi-metil-furfurol (HMF) a mézben lévő cukrok (hexózok: fruktóz, glükóz) bomlásából képződő furánvegyület, melynek mennyiségét befolyásolják a feldolgozási, tárolási és kezelési körülmények.¹¹¹ A HMF képződését számos paraméter elősegítheti, többek között a savas pH, a fény, a melegítés és a fém tárolóedények, mindezek mellett pedig a HMF Maillard-reakció termékeként is képződhet.^{112,113} A mézek HMF-tartalma ezen élelmiszerek egyik legfontosabb minősítő paramétere. Az Európai Unióban a HMF maximális koncentrációja az emberi fogyasztásra szánt mézekben 40 mg/kg (trópusi országokból származó mézekben 80 mg/kg).⁹² Így azon mézek,

melyek hidroxil-metil-furfurol-tartalma meghaladja a 40 mg/kg-ot, emberi fogyasztásra nem felhasználhatók, nem kerülhetnek forgalomba.

A HMF nem csak mézekben, hanem számos cukrot tartalmazó élelmiszerben is megtalálható, például gyümölcslevekben, szárított és aszalt gyümölcsökben, kávéban, sörökben, kekszekben és még a kenyérben is, mint a Maillard-reakció terméke. Ezeknél az élelmiszereknél a HMF határértékét a napi átlagos fogyasztást figyelembe véve adják meg, gyümölcsleveknél ez az érték 10 mg/L.¹¹¹

A HMF kis mennyiségben antikarcinogén, antioxidáns, gyulladáscsökkentő és antiallergén hatással is lehet a szervezetre, nagyobb mennyiségben viszont az emberi egészségre káros, organotoxikus, irritatív, mutagén, rákkeltő tulajdonságát is számos tanulmány bizonyítja, toxikus hatását már 75 mg/kg feletti koncentrációban kifejti.^{112,114–117} A HMF nem csak az emberi egészségre lehet káros hatással, a méhek a takarmányként alkalmazott invertcukorszirupból kerülhetnek érintkezésbe a vegyülettel, mely nagyobb koncentrációban különböző bélbetegségeket és halált is okozhat a rovaroknál.¹¹²

A mézek hidroxil-metil-furfurol-tartalmának és diasztáz aktivitásának elemzésén keresztül vizsgálták mézek eltarthatóságát olasz kutatók mely során megállapították, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható mézekben átlagosan 36 hónapnak feltüntetett szavatossági idő egyedül a gesztenyemézek esetén valósult meg. A más vizsgált méztípusok (akác, citrus, eukaliptusz) 15-20 hónap eltarthatósági időt mutattak az elemzett komponensek alapján.¹¹⁸ Malajziai kutatók egy évnél tovább tárolt mintáknál szintén határérték feletti HMF-tartalmat találtak.¹¹⁹

Czipa és mtsai. 2015 és 2017 között magyarországi akácmézek összetételét elemezték 2 éven keresztül 44 minta bevonásával.¹³ Munkájuk során vizsgálták a szűrés, a melegítés, a tárolás, illetve a cukorsziruppal való

hamisítás hatását a mézek olyan minősítő paramétereire, mint a HMF-tartalom, a diasztáz aktivitás, a fenolos vegyületek, az elektromos vezetőképesség, a pH, a szín, a víztartalom, a glükóz-fruktóz arány és az ásványianyag-tartalom. Magyarországon az akácmézek eltarthatóságára javasolt időtartam két év, mely idő elteltével a mézek HMF-tartalma valóban jelentősen megnövekedett, viszont még nem közelítette meg az egészségügyi határértéket. A HMF-tartalom a vártaknak megfelelően melegítés hatására is jelentős növekedést mutatott: 1 óráig tartó 80°C-os kezelés után a kiindulási mennyiség több mint harmincszorosára emelkedett.¹³

A HMF mézekből történő meghatározására jelentőségéből kifolyólag több módszer is létezik, ezek közül a legelterjedtebbek a White- és a Winkler- módszer, illetve a nagynyomású folyadékkromatográfiával (HPLC) történő elemzés.¹²⁰ A komponens mennyiségi mérése lehetséges továbbá különböző molekuláspektroszkópiai eljárásokkal (UV-Vis, IR)^{121,122} kapilláris elektroforézissel¹²³, tömegspektrometria^{124,125} segítségével, illetve NMR¹²⁶ és kromatográfiás módszerekkel¹²⁷. Az előzőekben felsorolt technikák hátránya, hogy nagy mintamennyiséggel dolgoznak, mely egy olyan unikális mintasornál, ahol mintánként 5-10 gramm méz áll rendelkezésre és több vizsgálat kivitelezése a cél, nem alkalmazhatók. Így szükség van egy olyan környezetanalitikai célra finomhangolt HMF meghatározási módszerre, mely kis mintamennyiségből is pontos, precíz mérést tesz lehetővé.

2.3.5 Mézek vizsgálata kapilláris elektroforézissel

Mézek elemtartalmának meghatározására az atomspektrometria mellett számos technika alkalmazható, többek között a kapilláris elektroforézis (CE).^{128,129} A kapilláris elektroforézis egy korszerű, kimagasló hatékonyságú, dinamikusan fejlődő elválasztástechnikai módszer. Viszonylag alacsony bekerülési és fenntartási költségű, így 1981-es megjelenése óta számos

területen alkalmazzák mind az iparban, mind pedig a kutatólaboratóriumokban.¹³⁰ A kapilláris elektroforézis különböző elválasztási technikákat foglal magában, melyek felhasználása és alkalmazási területe is igen változatos. A leggyakrabban használt módszer a kapilláris zónaelektroforézis (CZE), mely az oldatban lévő részecskék eltérő töltés/tömeg által meghatározott elektroforetikus mozgékonyágain alapszik. A kapilláris elektroforetikus technikák egyik nagy előnye, hogy akár nanoliternyi minta is elegendő lehet egy meghatározáshoz. Ez kifejezetten értékes olyan esetekben, amikor nagyon kis mintamennyiség áll rendelkezésre.

Kapilláris elektroforetikus módszereknél a minta bejuttatására két technikát alkalmazhatunk: hidrodinamikus (HD) és elektrokinetikus (EK) injektálást. A hidrodinamikus injektálás a legáltalánosabban használt mintabeviteli módszer a CE méréseknél, mely során nyomás segítségével juttatjuk be a vizsgálni kívánt mintát a kapillárisba. A hidrodinamikus injektálási paramétereket nyomás-idő, elektrokinetikus injektálás esetén pedig feszültség-idő paraméterekkel szokás megadni az injektált mintatérfogathelyett. Elektrokinetikus injektálás esetén a kapilláris végére feszültséget kapcsolnak, mely hatására a részecskék elektroforetikus vándorlással jutnak be. Az injektálás során pozitív diszkrimináció léphet fel azon komponensek (ionok) esetén, melyek elektroforetikus mozgékonyága nagyobb, mint más töltés nélküli összetevőké. A módszer ezen tulajdonságát a kimutatási határ javítására és egyes komponensek dúsítására is fel lehet használni, akár olyan esetekben is, amikor hidrodinamikus injektálást nem tudunk végrehajtani (pl. vizskózus minták elemzése vagy gélekben történő elektroforézis).¹³¹ Fontos megjegyezni, hogy elektrokinetikus injektálás során külső kalibrációs módszer alkalmazása nem célravezető, a mintaoldatok (pl. standard oldatsorozat) eltérő összetétele és ebből adódó eltérő vezetőképessége miatt.¹³²

Az elektrokinetikus injektálás során az injektált mennyiség (Q) (mol) a következő összefüggéssel számolható ki:

$$Q = \frac{(\mu_e + \mu_{EOF})U\pi r^2 ct}{L} \quad (1)$$

ahol μ_e : a komponens elektroforetikus mozgékonyága [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$],

μ_{EOF} : az EOF (elektroozmotikus áramlás) mozgékonyága [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$],

U : a feszültség [V],

r : a kapilláris sugara [cm],

c : a komponens koncentrációja [mol dm^{-3}],

t : az injektálás időtartama [s],

L : a kapilláris teljes hossza [cm].

Az elemanalitikai célú kapilláris elektroforetikus technikákhoz kapcsolódó mézvizsgálati módszerekben általában közös, hogy a mintaelőkészítés során a mézmintából egy híg, savas kémhatású oldatot készítenek, melyet hidrodinamikus injektálással juttatnak a kapillárisba.^{123,128,129} Mézminták elemzésénél ahhoz, hogy megbízható kvantitatív információk nyerjünk, jól használható kalibrációs módszer a belső standard eljárás. Kapilláris elektroforézissel történő nagyobb mennyiségben jelen lévő szervesetlen makroelemek, például alkálifémek és alkáliföldfémek meghatározásához megfelelő belső standard lehet a bárium, melyet Rizelio és mtsai. is alkalmaztak mézminták Ca-, K-, Mg-, Mn- és Na-tartalmának elemzésénél.¹²³ Mézek elektrokinetikus injektálással történő analizésére nem találtunk utalást az irodalomban, habár kitűnő alapanyagot jelentenek az ionos komponensek viszkózus mintából történő bejuttatásának vizsgálatára a kapillárisban. Mivel a mézekben jelen lévő, szervesetlen anionok és kationok nem rendelkeznek jelentős UV elnyeléssel, így ezekben az esetekben indirekt UV detektálást célszerű alkalmazni.^{123,128,129}

Gáspár és mtsa. módszert dolgoztak ki¹³² szervesen anionok kapilláris elektroforézissel történő meghatározására indirekt UV detektálással és univerzális belső standard alkalmazásával (*IUS – Internal Universal Standard*). A kifejlesztett eljárás *belső* standard módszer, abban az értelemben, hogy a mintákhoz egy referencia komponens adunk. Az eljárás *univerzálisnak* is tekinthető, mivel egy belső standard segítségével több komponens minőségi és mennyiségi meghatározása válik lehetővé. Munkájuk során megállapították, hogy a tiosulfát-anion, mint univerzális belső standard (IUS) alkalmazható teljesen disszociált, hasonló, vagy kismértékben eltérő elektroforetikus mobilitással rendelkező anionok meghatározásában.

Várakozásunk szerint a kapilláris elektroforézisnél használt IUS módszer kationokra (fémionokra) optimalizálásával lehetőség nyílna a mézekben lévő kationok minőségi és mennyiségi analízisének szimultán elvégzésére. Az IUS technika alkalmazása mellett szól az elektrokinetikus injektálás lehetősége is, mely során akár hígítatlan, viszkózus mézmintából is módunkban áll a meghatározandó fémionokat a kapillárisba juttatni.

3. Alkalmazott módszerek

3.1 Mintagyűjtés

Munkánkat különböző magyarországi méhészeti szövetkezetek, mézfelvásárlók és méhészek felkeresésével kezdtük. A 2016–tól 2021-ig tartó mintagyűjtésünk során több mint 800 mézminta érkezett a laboratóriumba, melyek között főleg magyarországi minták találhatók, de szert tettünk nagyobb számú ($N > 30$) mintasorozatokra az Egyesült Államokból, Macedóniából, Albániából és 1-1 mintára a világ több pontjáról (pl.: Jemen, Jordánia, Kuba). Jelen értekezés azonban kizárólag a magyarországi mézekre fókuszál.

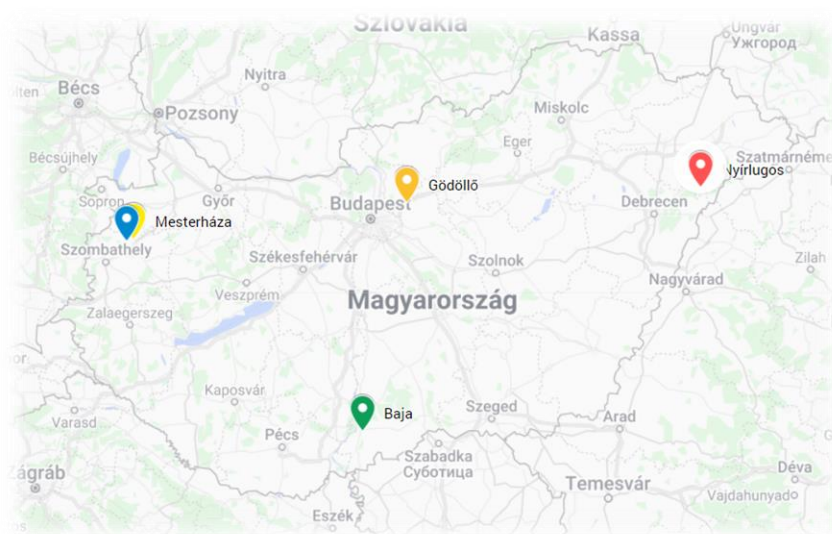
A beérkezett mézeket két nagyobb csoportra osztottuk: „*jelenkori*” és „*régi*” mintákra, melyeket külön kezeltünk. A munkánk első célkitűzése egy költséghatékony elemanalitikai módszer fejlesztése, melyet kereskedelmi forgalomban kapható mézek (akác és vegyes virág) segítségével dolgoztunk ki. A módszert elsőként 187 db többnyire 2016-ból származó mézminta elemzésére alkalmaztuk, melyek földrajzi eredet szerinti csoportosítása az *I. ábrán* látható, a minták részletes felsorolását pedig a *Függelék I. táblázata* tartalmazza. A 2016-ban érkezett „*jelenkori*” mintáknak tekintett mézeket a földrajzi eredetük alapján a NUTS¹³³ rendszer (Statisztikai Célú Területi Egységek Nomenklatúrája - EUROSTAT) segítségével régiók szerint csoportosítottuk. Ezen mézek másik nagyobb csoportosítását pedig a nektáradó növényfaj típusa, azaz a méz fajtája adta, mely szerint 11 csoportba soroltuk a mintákat.



1. ábra „Jelenkori” mézminták származási helyük szerint feltüntetve

Kutatásunk során lehetőségünk volt egy unikális hazai mintasorozattal dolgozni, mely 1959-től napjainkig tartalmaz mézeket több nektáradó növényfajt és területet lefedve. Ezen „rég”i mézek elemanalitikai és radiokarbon vizsgálata során 65 db, HMF-tartalom meghatározás során pedig összesen 69 db 1959 és 2020 között gyűjtött akác-, napraforgó-, repce- és erdeimézet vizsgáltunk, melyek részletes felsorolása a *Függelék 2. táblázatában* található. A 69 db „rég”i méz közül 60 db egy vas-megyei termelőtől származott. Ezen minták pontos földrajzi és botanikai eredete is ismert, valamint a kezelési, feldolgozási és tárolási körülményeik is azonosak voltak adott mézfajtától függően. A „rég”i mézek származási területeit a 2. ábra szemlélteti. Néhány minta a Gemenci Méhészeti Gyűjteményből (5 db), a Gödöllői Méhészeti Múzeumból (1 db), valamint egy nyírlugosi termelőtől (3 db) került a laboratóriumba. Valamennyi múzeumból érkezett minta pontos botanikai és földrajzi eredete ismeretlen, csupán a gyűjtés éve volt feltüntetve a mézesüvegen. Az általunk vizsgált gyűjtemény különlegessége azon felül, hogy 60 éves időintervallumot ölel fel az, hogy a mézek nagy része egy

termelőtől, egy földrajzi területről, ismert nektáradó növényfajoktól származik.



2. ábra A vizsgált „régi” mézek származási területei

A laboratóriumba érkezésük után a mézeket száraz, sötét helyen, szobahőmérsékleten tároltuk a mintaelőkészítés megkezdéséig. Az elemanalitikai méréshez szükséges mintaelőkészítési módszer optimalizálásához hasonlóan a CE mérésekhez és a HMF-tartalom meghatározására vonatkozó módszer optimalizálásához is kereskedelmi forgalomban kapható akác és vegyes virágmezsmintákat alkalmaztunk.

3.2 Atomspektrometria

3.2.1 Minta-előkészítési módszer optimalizálása mézminták elemanalitikai vizsgálatához

Az irodalmi módszerleírások viszonylag ellentmondásosak a szárítási témában, egyes publikációkban tömegállandóságig szárítják a mintákat^{69,72,85,134}, míg más esetekben^{12,73,74,135} nedves tömegre számítják az eredményeket. Jelen dolgozat nem élelmiszeranalitikai szempontból vizsgálja a méhészeti termékeket, hanem környezetanalitikai céllal, így a jövőbeni hazai és nemzetközi eredményekkel történő pontosabb összehasonlíthatóság érdekében szárazanyagtartalomra vonatkoztatott értékeket kívántunk megadni. Ehhez a mézek tömegállandóságig történő szárítására volt szükség, ami a nagy cukortartalom miatt meglehetősen nehezen kivitelezhető lépésnek bizonyult. A módszerfejlesztés során az alábbi paramétereket vizsgáltuk:

- bemérési tömeg:
 - 0,25 g \pm 0,0025 g
 - 0,50 g \pm 0,005 g
- szárítási módszer:
 - liofilizálás,
 - szárítószekrény (105°C),
 - elektromos főzőlap (100-120°C).

A minta-előkészítés első és kiemelten fontos lépése a minták homogenizálása, mivel hosszabb tárolás során a mézek több fázisra válhatnak szét, elkezdhetnek kristályosodni, így ahhoz, hogy a kis tömegű kivett rész teljesen reprezentálja az adott mintát, szükséges annak teljes átkeverése, melyet üvegbottal és műanyag laboratóriumi keverőpálcával (PP) végeztünk el (a homogenizálás során melegítést nem alkalmaztunk a későbbiekben vizsgálni kívánt nem hőstabil komponensek miatt). Analitikai mérlegen (Precisa 240A) pontosan ismert tömegű, 0,50 és 0,25 grammnyi részleteket

mértünk ki a szárítószekrényes, illetve az elektromos főzőlapon való szárításhoz üveg főzőpoharakba, a liofilizáláshoz (Sanvac Coolsafe 110-4) pedig műanyag centrifugacsövekbe. A mintákat tömegállandóságig szárítottuk, a szárazanyag tartalmukat gravimetriásan határoztuk meg. Az elemtartalmat a szárazanyagtartalomra számítottuk.

A felhasznált üvegeszközöket 24 órán keresztül 1:5 hígítású salétromsavban áztattunk, majd desztillált vízzel öblítettük és megszártítottuk.

Minden mintát függetlenül a szárítás módjától és tömegétől atmoszférikus nedves roncsolással vittünk oldatba. A roncsolás során elsőként 4,0 mL 65% (m/m) HNO_3 -at (Scharlau) adagoltunk a mintákhoz, amit megközelítőleg 3-4 órán keresztül elektromos főzőlapon 100-120°C-on melegítettünk. A feltárás következő lépéseként 1 mL 30% (m/m) H_2O_2 -ot (VWR) adtunk a mintákhoz, mellyel közel egy órán keresztül 80-100°C-on folytattuk a roncsolást. Az így előkészített mintákat 25,00 mL-re töltöttük fel 0,1 M HNO_3 -val, majd csavaros kupakkal ellátott műanyag centrifugacsövekben tároltuk az elemanalízisig.

A minta-előkészítés hatékonyságát ismert mennyiségben ittriumot tartalmazó oldat (1,2 mg/L) addicionálásával ellenőriztük, melyet 1000 mg/L koncentrációjú, spektroszkópiai tisztaságú standard törzsoldatból (Merck) készítettünk és a roncsolás előtt a nyers mintákhoz adtunk.

3.2.2 Mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometria

Mézek elemtartalmának meghatározása

A minta-előkészítési és mérési módszer ellenőrzésére a legmegfelelőbb, egy, a mintát jól reprezentáló referenciaanyag párhuzamos vizsgálata. Mézminták tekintetében viszont egyelőre nem áll rendelkezésre kereskedelmi forgalomban kapható elemanalitikai célt szolgáló minőségtanúsított referenciaanyag (CRM), habár folynak ebbe az irányba mutató kutatások.¹⁶⁻¹⁸

Ennek hiányában belső standard eljárást alkalmaztunk a mintaelőkészítési és mérési módszer hitelesítésére. A belső standardként alkalmazott elemek (Y és Sc) kiválasztásánál figyelembe vettük, hogy a választott elemek ne legyenek jelen a mézek potenciális szennyezői vagy lehetséges alkotói. Fontos szempont volt, hogy atomspektrometriai módszerekkel könnyen meghatározhatók legyenek, az elemzővonaluk körül pedig ne lépjen fel jelentős zavaróhatás (spektrális interferencia és/vagy a valós minták komponenseinek ne legyen intenzív vonala a belső standardként használt elem vonalának közvetlen környezetében). Mindkét belső standardnak választott elem (Y és Sc) gyakran használatos az atom- és tömegspektrometriában, mint belső standard¹³⁶⁻¹³⁹, ittriumot pedig a kutatócsoportunkban¹⁴⁰ is alkalmaztak már korábban belső standardként vérminták elemtartalmának MP-AES módszerrel történő meghatározásához.

Az elemanalízis ellenőrzéséhez szkandium belső standardot alkalmaztunk, melyet közvetlenül a mérés előtt adagoltunk ismert koncentrációban a mintákhoz. A mérésre kerülő 25,00 mL-es mintaoldatok Sc-tartalmát 1,0 mg/L-re állítottuk. A szkandium oldatot szintén 1000 mg/L koncentrációjú és spektroszkópiai tisztaságú standard törzsoldatból (Merck) készítettük.

A mézminták elemtartalmának feltérképezésére Agilent Technologies (Santa Clara, USA) 5100 (SVDV) típusú ICP-OES készüléket alkalmaztunk. A mérés során SPS4 automata mintaadagolót (Agilent Technologies), Meinhard típusú porlasztót és *double-pass* ködkamrát használtunk. A módszerfejlesztéshez alkalmazott minták elemtartalmát egy, a kutatócsoport által fejlesztett félkvantitatív, két pontos kalibrációt alkalmazó ICP-OES programmal határoztuk meg, mely során feltérképeztük a mintákban lévő elemek minőségi és mennyiségi viszonyait. A program előre felvett kalibráló függvénnyel dolgozik és információval szolgál az összes, ICP-OES által

mérhető elemre vonatkozóan. A mérési paramétereket a *Függelék 3. táblázat* tartalmazza.

Az ICP-OES készülékkel végzett feltérképezést követően a meghatározási határ feletti koncentrációban jelen lévő elemek pontos koncentrációját MP-AES módszerrel határoztuk meg. A mérés során Agilent Technologies 4200 MP-AES készüléket alkalmaztunk, a plazmagázként használt nagy tisztaságú nitrogént Agilent Technologies 4107 típusú nitrogén-generátor biztosította. A mintabevitel az ICP-OES méréshez hasonlóan SPS4 automata mintaadagolóval, *Meinhard* típusú porlasztóval és *single pass* ködkamra alkalmazásával történt. A két készülék teljesítményjellemzőit összehasonlítottuk annak érdekében, hogy megfelelő érzékenységgel tudjuk a különböző mézminták elemtartalmát vizsgálni.

A belső standardként alkalmazott Y és Sc mellett a fontosabb makro- és mikroelemek mennyiségét is vizsgáltuk az előkészített mintákban. A meghatározást 5 pontos kalibrációval végeztük, melyhez a multielemes kalibráló oldatsorozatot monoelemes spektroszkópai törzsoldatokból készítettük (Scharlau, Merck). Az alkalmazott mérési paraméterek a *Függelék 4-7 táblázataiban* találhatóak.

Az MP-AES módszer kimutatási határát (*Limit of detection, LoD*) minden vizsgált elemre az alábbi egyenlet alapján adtuk meg:

$$LoD = \frac{3 \times SD}{S} \quad (2)$$

ahol SD a 9 db vakminta szórása, S az elemzés érzékenysége (kalibrációs egyenes meredeksége) A meghatározási határt (*Limit of Quantification, LoQ*) az következő egyenlet alapján számoltuk ki:

$$LoQ = \frac{10 \times SD}{S} \quad (3)$$

3.3 Gyorsítós tömegspektrometria

Mézek radiokarbon vizsgálata

A mézminták gyorsítós tömegspektrométerrel végzett radiokarbon vizsgálata az Eötvös Lóránd Kutató Hálózat Atommagkutató Intézet (ELKH ATOMKI) Kutatócsoportjával való együttműködés keretei között történt.¹⁴¹ A mézminták kormeghatározása és a kapcsolódó mintaelőkészítési és mérési módszer optimalizálása, valamint a radiokarbon eredmények Varga Tamás doktori munkájának részét képezik. Jelen kutatásban az eredmények felhasználása és az elemanalitikai adatokkal való összevetése miatt röviden tesztek említést a módszerről.

A radiokarbon méréshez szükséges preparálás során megközelítőleg 3 mg mézet mértünk előzőleg kifűtött és tisztított üvegampullákba, majd 300 mg MnO₂ reagens port helyeztünk a minták mellé az égéshez szükséges oxigén biztosítása végett. Ezeket az ampullákat vákuum alatt leforrasztottuk majd 550 °C-on 12 órán keresztül hevítettük vákuumzárt ($<3 \times 10^{-2}$ bar) üvegcsövekben. Az így keletkezett CO₂ gázt egy kifejezetten erre a célra kialakított kriogenikus vákuumrendszeren tisztítottuk, ahol elválasztottuk a víztől és egyéb szennyező gázoktól.¹⁴² A keletkezett szén-dioxid mennyiségét egy kalibrált térrészben nyomásmérés segítségével határoztuk meg, majd ezt követően a tiszta szén-dioxid gázt titán-hidrid, cink és vaspapor segítségével grafitizáltuk.¹⁴³ A vaspapor felületén kivált grafitot pedig a méréshez használatos céltárgyakba préseltük.^{143,144}

A minták radiokarbon vizsgálatához MICADAS (Mini radioCARbon DAting System) típusú gyorsítós tömegspektrométert (AMS) alkalmaztunk (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Svájc).¹⁴⁵ A meghatározás során a ¹⁴C/¹²C és ¹³C/¹²C izotóparány mérése szimultán történt az izotóparány eltolódás korrekciójának céljából.^{141,145,146} Így a C3, illetve C4-es eredetből származó ¹⁴C/¹²C különbséggel az analízis és így a kapott eredmények is

korrigálva vannak, tehát az izotóparány eltolódása sem a környezeti minták ^{14}C eredményére sem a kormeghatározásra nincs hatással. Az adatok kiértékeléséhez a „Bats” szoftvert alkalmaztuk.¹⁴⁷

3.4 UV-Vis abszorpciós spektroszkópia

Mézminták HMF tartalmának meghatározása White-féle módszer szerint

A HMF meghatározásra vonatkozó kísérleteket a Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezetmérnöki Tanszékének munkatársaival történő együttműködés keretei között végeztük el.

A mézekben lévő 5-hidroxi-metil-furfurol meghatározásához White 1979 évi szabványát tekintettük kiindulópontnak, mely a vegyület UV-Vis abszorpciós spektroszkópiás meghatározásán alapszik. Szintén ezt az eljárást alkalmazza a magyar szabvány (MSZ 6943-5:1989) is. A White-féle módszer szerint 5,0 gramm mézminta szükséges egy vizsgálathoz, melyet 25,00 mL vízben kell feloldani, majd 5 mL Carrez I. és 0,5 mL Carrez II. oldat hozzáadása után 50,00 mL-re kell kiegészíteni ioncserélt vízzel. Az így készített oldatot szűrjük, mely során az első 10 mL szűrletet elvetjük, majd 5,00-5,00 mL oldatot 1-1 kémcsőben fogunk fel. Az egyik kémcső tartalmához 5,00 mL ioncserélt vizet, a másik kémcső tartalmához pedig 5,00 mL 0,2%-os hidrogén-szulfidot adunk. Alapos homogenizálás után két hullámhosszon történik az oldatok abszorbanciájának meghatározása: 284 nm-en a HMF egyik elnyelési maximumán, illetve 336 nm-en, mely egyfajta korrekcióként használatos és az esetleges alapvonal-emelkedésből adódó hibát hivatott kiküszöbölni.¹⁴⁸

Munkánk során kizárólag analitikai tisztaságú vegyszereket alkalmaztuk: a Carrez I. oldat készítéséhez cink-acetát dihidrátot (Scharlab), 96%-os ecetsavoldatot (Scharlab), a Carrez II. oldathoz pedig kálium-hexaciano-ferrát(II)-trihidrátot (POCH). A White-féle HMF-meghatározáshoz

szükséges nátrium-hidrogén-szulfít (Fluka), melyet minden esetben frissen készítettük. Standardként 5-hidroxi-metil-furfurol szilárd vegyszert alkalmaztunk (Sigma Aldrich). Az oldatokat ioncserélt és ultraszűrt (Milli-Q RG) vízzel készítettük. Az oldatok abszorbanciájának vizsgálatához Agilent Technologies Cary 60 típusú fotométert alkalmaztunk.

A fent ismertetett módszer hátránya, hogy viszonylag nagy mintamennyiség (5 gramm) szükséges egy meghatározáshoz. Ez a mennyiség élelmiszeranalitikai vizsgálatoknál könnyen teljesíthető, de környezetanalitikai elemzésekhez sokszor nem áll ilyen nagy mintamennyiség a rendelkezésre. Mivel az általunk vizsgált unikális mintasorozat tagjai 5-10 gramm mézet tartalmaznak, melyekből több komponens meghatározását is tervezzük, így a White-féle HMF meghatározási módszert oly módon optimalizáltuk, hogy kisebb mintamennyiségből is megbízható eredményt kaphassunk.

Az eredeti White-féle módszerhez képest az alábbi módosításokat végeztük el:

- Kisebb mintatömegre optimalizáltuk a módszert.
- 50,00 mL helyett kisebb térfogatú törzsoldatot készítettünk. Jellemzően 25,00 mL volt az alkalmazott végtérfogat, azonban, ha ez a meghatározáshoz túl hígnek bizonyult, akkor töményebb (5,00, illetve 10,00 mL) oldatot készítettünk.
- Szűrést követően nem 1:1 hígítási arányban történt a minta spektrofotometriás vizsgálata, hanem töményebb szulfitreagens alkalmazásával kisebb mértékű hígulás volt elérhető (a küvettában 2,4 mL szűrlethez 0,2-0,8 mL szulfidot adtunk).

Minden mintánál legalább két párhuzamos ismétlést végeztünk, az eredményt abban az esetben fogadtuk el, ha a két mérés szórása 5%-on belül esett.

3.5 Kapilláris elektroforézis

A kapilláris elektroforetikus mérések során minden felhasznált vegyszer analitikai minőségű volt. Az alkalmazott 1000 mg/L koncentrációjú multieleemes törzsoldatot Sigma Aldrich-től szereztük be, az ebből készített standard oldatok hígításához ioncserélt vizet használtunk (Synergy Millipore MilliQ). A háttérektrólit (0,3 M ecetsav, 0,15 M tejsav, 0,03 M imidazol) pH-ját 3,0-ra állítottuk be. Minden oldatot 0,45 mikrométeres pórusméretű membránszűrőn szűrtünk az elemzés előtt, az elkészített oldatokat 4 °C-on tároltuk az elemzésig. A módszerfejlesztéshez egy kereskedelmi forgalomban kapható akácmézmintát alkalmaztunk. A mézmintából alapos homogenizálás után 0,5 grammot mértünk kisméretű üvegedényekbe, 35°C-ra melegítettük, majd univerzális belső standardnak választott bárium törzsoldatot (1000 mg/L BaNO₃, Sigma Aldrich) adtunk hozzá. Az így elkészített addicionált mézmintákat vortex segítségével homogenizáltuk, majd gázmentesítettük.

A kapilláris elektroforetikus mérésekhez Agilent Technologies, HP 3DCE típusú készüléket alkalmaztunk. A mintákat hidrodinamikus és elektrokinetikus injektálással a katód felől juttattuk be a kapillárisba. Az elválasztást 64,5 cm-es 50 µm átmérőjű (56 cm-es effektív hosszúságú) kvarckapillárison végeztük (Polymicro Technology, Phoenix, USA). A mérés során +15kV feszültséget alkalmaztunk. Az indirekt UV detektálást 580 nm-es detektálási, és 214 nm-es referencia hullámhossz értékeknél végeztük. Az elektroferogramok kiértékelését a ChemStation (7.01 verzió, Agilent Technologies) program segítségével hajtottuk végre.

A módszer ellenőrzése végett alkalmazott ICP-OES mérés és az ahhoz tartozó mintaelőkészítés a korábban ismertetett eljárás szerint zajlott, Agilent Technologies ICP-OES 5100 SVDV készüléken. Az alkalmazott mérési paraméterek a *Függelék 4-5.* táblázatában található.

3.6 Statisztikai analízis

A mérési eredményeket IBM SpSS 22.0 és Canoco for Windows 4.5 statisztikai programok segítségével értékeltük ki. Az elemanalitikai módszerfejlesztés során a szárítási eljárások, valamint a különböző bemérési tömegek során kapott koncentrációkat varianciaanalízis (ANOVA) segítségével 95%-os konfidenciaintervallum mellett hasonlítottuk össze. A csoporton belüli homogenitást Levene-tesztel ellenőriztük, a szignifikáns különbségeket Tukey-tesztel vizsgáltuk. Az ICP-OES és MP-AES készülékek által mért elemkoncentrációkat független mintás T-próbával hasonlítottuk össze. A belső standardként alkalmazott Y és Sc addíciónálás eredményeit a visszanyerési százalékok összehasonlításával, 5%-os küszöbérték mellett értékeltük. Mind a „*jelenkori*”, mind pedig a „*régi*” mézminták elemanalízisének eredményeit külön-külön egyutas varianciaanalízissel (one-way ANOVA) értékeltük, 95%-os konfidenciaintervallum mellett. A csoporton belüli homogenitást szintén Levene-tesztel ellenőriztük, a szignifikáns különbségeket pedig Tukey-tesztel vizsgáltuk. A területek, fajok és származási évek összefüggésének vizsgálatánál a „*jelenkori*” és „*régi*” mézek vonatkozásában is többváltozós függvényt alkalmaztunk az elemek koncentrációjára kapott adatok csoportosítására (kanonikus diszkriminanciaanalízist, CDA). A „*régi*” mézek elemtartalma és az időjárási viszonyok közötti korrelációt Pearson korreláció és redundancia analízis (RDA) segítségével vizsgáltuk.

4. Eredmények és értékelésük

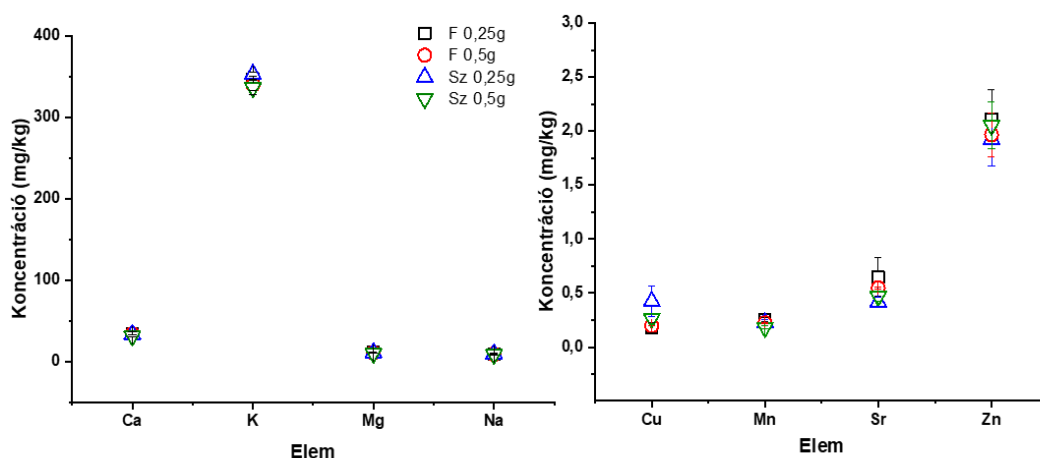
4.1 Minta-előkészítési módszer optimalizálása az elemanalízishez

Mivel a különböző botanikai és geográfiai eredetű és korú mézek különböző víztartalommal rendelkezhetnek, így összehasonlító elemzésnél célszerű szárazanyag-tartalomra megadni az eredményeket. A minta-előkészítési módszerfejlesztés részeként több szárítási lehetőséget is kipróbáltunk. Az egyik általunk alkalmazott szárítási módszer a liofilizáció, azaz a fagyasztva szárítás volt. Ez a technika azon alapszik, hogy a mintában lévő vizet először kifagyasztjuk majd vákuumot alkalmazunk, mely hatására a vízmolekulák a jégkristályokból szublimálni kezdenek, a liofilizáció végterméke így a légszáraz minta. A liofilizálási kísérletünk nem volt sikeres, mivel a mézminták többszöri próbálkozást és előfagyasztást követően sem száradtak ki teljesen, így ezt a módszert elvetettük. Az irodalomban szintén nem találtunk utalást mézek fagyasztva szárítására.^{12,72,73,149}

Az ellentmondásos irodalmi adatok és a sikertelen liofilizálás ellenére sem tartottuk a szárítási lépést elhagyhatónak, mivel az eltérő nedvességtartalom miatt csak úgy tudunk más mérések eredményeivel párhuzamot vonni, hogy a koncentrációkat szárazanyag-tartalomra adjuk meg, vagy feltüntetjük az egyes minták nedvességtartalmát is. Hasonlóképpen nem alkalmazhattuk a rutinanalitikai mérésekben gyakran használt mikrohullámú roncsolást,⁷³ mivel a PTFE edényekben nem, vagy körülményesen megoldható a minták tömegállandóságig történő szárítása. Így a laboratóriumban általában alkalmazott szárítószekrényes szárítási eredményeket hasonlítottuk össze, az atmoszferikus roncsoláshoz is alkalmazott elektromos főzőlapon történő szárítással, mely kevésbé elterjedt, viszont így praktikusán egy helyen történik a minták szárítása és roncsolása. A főzőlapon és a szárítószekrényben előkészített minták nedves roncsolásával tiszta, maradékmentes oldatokat kaptunk.

A szárítószekrényben és az elektromos főzőlapon szárított minták elemtartalmát félkvantitatív ICP-OES program segítségével vizsgáltuk. A mérés során 14 elemet találtunk meghatározási határ felett a kereskedelmi forgalomban kapható akác-, illetve a virágmézben, melyek fajtaként eltérő koncentrációban voltak jelen: B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, Zn és Zr.

Az eredményeket varianciaanalízis (ANOVA) segítségével összehasonlítva egyedül a réz esetén találtunk statisztikai szempontból szignifikáns különbséget Cu ($F=4,468$ $p=0,040$) a 0,25 grammos bemérési tömeg és szárítószekrényben történő szárítás esetén. A további vizsgált elemeknél nem tapasztaltunk jelentős eltérést sem a két szárítási módszer, sem a két kiindulási mintatömeggel kapott értékek között, Ca ($F=1,371$, $p=0,320$), K ($F=0,920$, $p=0,474$) Mg ($F=0,397$, $p=0,759$), Na ($F=0,976$, $p=0,451$), Mn ($F=0,257$ $p=0,853$), Sr ($F=0,709$ $p=0,573$), Zn ($F=1,154$ $p=0,385$), melyet néhány fontosabb makro- és mikroelem példáján keresztül a 3. ábra szemléltet.



3. ábra Minta-előkészítési technikák összehasonlítása mézminták fontosabb makro- és mikroelem-tartalmán keresztül (átlag \pm SD, $n=5$, F: főzőlapon, Sz: szárítószekrényben szárított minta).

Így a számunkra legkönnyebben kivitelezhető minta-előkészítési technikát választottuk a további elemzésekhez: 0,5 grammos mintatömeg, elektromos főzőlapon való szárítás és nedves roncsolás, majd a minták feltöltése 25 mL-re ioncserélt vízzel (Synergy Millipor MilliQ).

A választott módszer előnye, hogy a szárítás és a feltárás két egymás utáni lépésben, ugyanabban az edényben és helyen történik, így minimalizáljuk a keresztszennyezés lehetőségét. Elemanalitikai célú vizsgálatra minden mézmintát az így optimalizált módszer szerint készítettünk elő.

Mézetek reprezentáló minőségtanúsított referenciaanyag hiányában hozzáadott standard visszaméréssel ellenőriztük a kidolgozott minta-előkészítési és mérési módszerünket. A minta-előkészítési módszer ellenőrzése érdekében előre meghatározott mennyiségű, ismert koncentrációjú (1,2 mg/L) Y törzsoldatot adagoltunk a nedves roncsolást megelőzően a mézmintákhoz, majd ennek visszamérését értékeltük. A számszerűsített eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat Y belső standard visszanyerési értékei (zárójelben a mért értékek szórásai láthatók, n =5, várt koncentráció:1,2 mg/L) MP-AES és ICP-OES módszerrel, 5 párhuzamos ismétlésben, kereskedelemben kapható mézmintákon.

Elem	Hullámhossz (nm)	Készülék	Visszanyerés (mg/L)	Visszanyerés (%)
Y	360,074	ICP-OES	1,17 (0,02)	97
	371,029	MP-AES	1,21 (0,03)	101

Az ICP-OES és MP-AES készülékek hullámhosszkészlete nem teljesen ugyanaz, de a meghatározáshoz egymáshoz közel eső elemzővonalakat igyekeztünk választani. Az ittriumra vonatkozó visszamérések 5%-os eltérésen belül voltak mindkét készüléknél, melyet analitikai szempontból elfogadhatónak tartunk: ICP-OES mérés esetén 97%, MP-AES esetén pedig

101% a visszanyerés. Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy a minta-előkészítés során nem kell jelentős elemvesztéssel számolnunk, a módszerünk alkalmas lehet mézek elemanalitikai vizsgálatához történő előkészítésére.

4.2 MP-AES módszer optimalizálása

A mérési módszer ellenőrzése érdekében előre meghatározott mennyiségű, ismert koncentrációjú (1,0 mg/L) Sc törzsoldatot adagoltunk a nedves roncsolást követően a mézmintákhoz, majd ennek visszamérését az Y eredményekhez hasonlóan értékeltük. A Sc belső standard visszamérésének részletes, számszerűsített eredményeit a 2. táblázat tartalmazza

2. táblázat Sc belső standard visszanyerési értékei (zárójelben a mért értékek szórásai láthatók, n =5, várt koncentráció: 1,0 mg/L) MP-AES és ICP-OES módszerrel, 5 párhuzamos ismétlésben, kereskedelemben kapható mézmintákon.

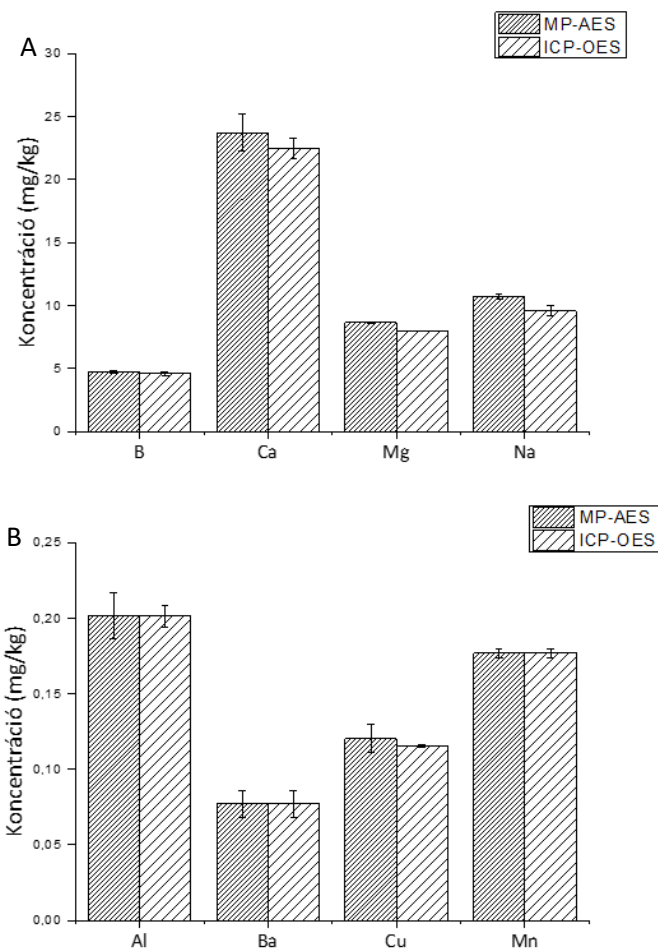
Elem	Hullámhossz (nm)	Készülék	Visszanyerés (mg/L)	Visszanyerés (%)
Sc	335,372	ICP-OES	1,03 (0,01)	103
	357,253	MP-AES	1,04 (0,01)	104

A közvetlenül az elemanalízis előtt a mintaoldatokhoz adagolt Sc belső standard visszamérési eredményei szintén 5%-os eltérésen belül voltak, ICP-OES mérés esetén 103%, MP-AES esetén pedig 104%.

A mérési és minta-előkészítési módszer ellenőrzése végett a mézmintákhoz adagolt ittrium és szkandium mennyiségét is 5%-on belül sikerült mindkét készülékkel visszamérnünk, melyet analitikai szempontból elfogadhatónak tartunk. A belső standard visszamérések eredményein a két készülék összehasonlításában két mintás T-próbát végezve nem tapasztalható

szignifikáns különbség (Y esetén $p=0,628$, $t=-4,820$, Sc esetén pedig $p=0,523$, $t=-4,529$).

Szintén elvégeztük a standarddal adalékolt minták elemanalízisét a fontosabb mikro és makroelemekre. A 4. ábra szemlélteti az ICP-OES és az MP-AES készülékek által mért koncentrációkat néhány elem példáján. A vizsgált elemek mennyiségében jó egyezést tapasztaltunk a két készülék között. Mind a makro-, mind pedig a mikroelemek esetén maximum 10%-os eltérést figyeltünk meg. T-próbát végezve a módszerek összehasonlításában egyedül a Cu esetén tapasztaltunk szignifikáns eltérést ($p=0,025$, $t=0,780$) ahol a két készülék által mért értékek különbsége 4,16%, mely analitikai szempontból még elfogadhatónak tekinthető. A további elemekre nézve a T-próba eredményei nem mutattak szignifikáns különbséget: Al ($p=0,319$, $t=0,995$), B ($p=0,324$, $t=0,211$) Ba ($p=1,000$ $t=1,00$) Ca ($p=0,470$ $t=0,255$) Mg ($p=0,169$, $t=0,000$) Mn ($p=1,000$, $t=1,000$), Na ($p=0,189$, $t=0,009$).



4. ábra Kereskedelmi forgalomban kapható méz minta ICP-OES és MP-AES módszerrel mért szervesetlen makro- (A) és mikroelemtartalmának (B) (átlag \pm SD, $n = 5$) összehasonlítása néhány fontosabb elem példáján keresztül bemutatva.

Ezen eredményeink alapján megállapítható, hogy az MP-AES módszer is alkalmazható méz minták elemtartalmának meghatározására, nincsenek jelentős különbségek a két készülék által mért koncentrációértékek között.

Ezt követően meghatároztuk az MP-AES kimutatási és meghatározási határait (LoD és LoQ), melyeket a 3. táblázat tartalmaz. Az MP-AES mérés során alkalmazott színképvonalak kiválasztásának szempontjainál a vezérlő szoftverbe épített spektrumkönyvtárt vettük alapul. A felajánlott elemzővonalak intenzitását, illetve az egyes vonalak környékén jelen lévő

zavarásokat figyelembe véve több vonalon történt a mérés az optimalizálás során, majd a jel/zaj viszony és a spektrumalak vizsgálatával választottuk ki elemenként azt, amin a kiértékelést végeztük. Többnyire a szoftver által elsőként felajánlott, legintenzívebb elemzővonal bizonyult a legmegfelelőbbnek.

3. táblázat MP-AES kimutatási (LoD) és meghatározási (LoQ) határai

Elem	Hullámhossz (nm)	LoD ($\mu\text{g/L}$)	LoQ ($\mu\text{g/L}$)	LoD (mg/kg)	LoQ (mg/kg)
Al	396,152	4,63	15,4	0,232	0,772
B	249,667	4,74	15,8	0,237	0,791
Ba	455,403	1,55	5,18	0,077	0,259
Bi	306,772	19,7	65,6	1,23	4,09
Ca	445,478	11,6	38,5	2,06	6,87
Cd	228,802	6,65	22,2	0,333	1,11
Co	340,512	1,44	4,80	0,072	0,239
Cr	425,433	0,09	0,30	0,004	0,015
Cu	324,754	0,88	2,95	0,044	0,147
Fe	371,993	7,39	24,6	0,369	1,23
K	776,491	3,70	12,3	0,185	0,617
Li	670,784	0,28	0,92	0,013	0,046
Mg	383,829	1,60	5,35	0,080	0,267
Mn	403,076	0,16	0,53	0,008	0,027
Na	589,592	4,25	14,2	0,213	0,709
Ni	341,476	0,32	1,08	0,016	0,054
Pb	405,781	0,33	1,10	0,017	0,055
Sr	407,771	5,76	19,2	0,288	0,959
Zn	213,857	3,80	12,6	0,189	0,633

A továbbiakban, a 3. táblázatban feltüntetett elemzővonalakon és a Függelék 6-7. táblázatában feltüntetett mérési paraméterek alapján történtek az MP-AES elemzések.

4.3 Magyar termelői mézek összehasonlító vizsgálata

A mézek és a méhészeti termékek ásványianyag-tartalma hatékonyan használható a gyűjtési környezet állapotának felmérésére, valamint a nektár-pollentermelő régió geográfiai vonatkozásainak jellemzésére. Kutatásunk során magyar termelői mézek széles spektrumát vizsgáltuk mind nektáradó növényfajt, mind pedig nektáradó területet tekintve, a minták felsorolása a *Függelék 1 táblázatában* található.

Az MP-AES módszerrel végzett analízis során 19 elem (Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn Na, Ni, Pb, Sr és Zn) minőségi és mennyiségi viszonyait vizsgáltuk a mézmintákban. Eredményeink azt mutatják, hogy a mézekben a legnagyobb mennyiségben előforduló elem a kálium, melyet számos hazai és külföldi kutatási eredmény is alátámaszt.^{2,12,73,85,150} Az általunk vizsgált mézekben a K koncentrációja hozzávetőlegesen 300-2500 mg/kg között változott, legnagyobb káliumtartalommal a gesztenyemézek, legkisebb káliumtartalommal pedig a facélia mézek rendelkeztek. A kálium a mézek ásványianyag-tartalmának több mint egyharmadát adja, így a további szervesen összetevőkkel együtt koncentrációja információt ad a termék tápértékről.⁹⁴ Mennyisége a méhészeti termékekben szorosan összefügg a nektártermelő régió földrajzi viszonyaival, úgy, mint a talaj jellemzőivel és a mezőgazdasági gyakorlatokkal. Chudzinska és mtsai. továbbá megerősítették, hogy a K és a Mn botanikai markerként használható a minták eredetiségvizsgálatakor.^{151,152}

A vizsgált mézek elemtartalmára vonatkozó adatok, néhány fontosabb elem példáján keresztül bemutatva a *4. táblázatban* található. A kálium után a mintákban kalcium, magnézium, nátrium és bór volt jelen nagyobb mennyiségben.

4. táblázat Magyarországi termelő mézek makro- és mikroelemtartalma néhány fontosabb elem példáján keresztül bemutatva (zárójelben az átlag értékek szórásai láthatók).

Botanikai eredet	Al (mg/kg)	B (mg/kg)	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Na (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Akác (N=57)	1,60 (1,67)	5,26 (1,63)	28,1 (29,1)	328 (313)	10,4 (26,4)	3,30 (9,06)	23,5 (26,0)	0,524 (0,223)	2,60 (2,34)
Mézharmat (N=6)	1,02 (0,95)	8,41 (3,16)	134 (87,6)	2069 (1150)	119 (98,1)	5,45 (6,67)	62,6 (41,9)	0,617 (0,329)	2,49 (0,655)
Erdei (N=4)	1,82 (1,72)	7,47 (3,56)	121 (24,8)	1893 (534)	71,5 (12,6)	2,98 (3,79)	46,1 (36,5)	0,467 (0,109)	4,15 (1,27)
Fecélia (N=5)	<LOQ*	6,13 (0,199)	23,5 (5,85)	322 (148)	6,86 (3,54)	0,594 (0,02)	39,2 (32,7)	0,398 (0,012)	1,17 (0,556)
Gesztenye (N=5)	1,53 (1,22)	6,36 (1,58)	161 (19,2)	2466 (402)	52,3 (20,8)	11,9 (2,67)	43,2 (29,6)	0,566 (0,269)	1,22 (0,868)
Hárs (N=19)	1,33 (1,46)	5,37 (3,06)	112 (24,3)	1327 (385)	22,4 (5,74)	1,28 (0,621)	32,6 (34,8)	0,330 (0,187)	1,72 (1,07)
Napraforgó (N=17)	11,5 (28,8)	12,5 (9,24)	218 (192)	847 (659)	49,7 (42,8)	0,749 (0,362)	55,1 (59,7)	0,515 (0,305)	5,47 (11,0)
Repce (N=22)	2,20 (3,90)	11,5 (3,71)	68,6 (30,8)	399 (114)	19,2 (7,23)	0,901 (0,96)	22,8 (21,7)	0,574 (0,235)	2,26 (1,46)
Vegyes virág (N=38)	1,42 (1,91)	8,93 (3,34)	111 (46,8)	697 (408)	29,5 (14,3)	2,74 (3,75)	17,4 (18,3)	0,584 (0,211)	3,08 (2,96)
Minden méz (N=168)	2,55 (3,39)	7,99 (2,61)	109 (62,1)	1150 (820)	42,3 (35,8)	3,32 (3,58)	38,1 (15,4)	0,508 (0,094)	2,68 (1,39)

*<LOQ: meghatározás határ alatti koncentráció

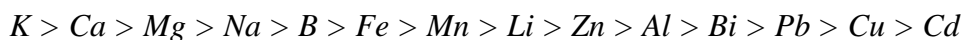
A mézminták alumíniumtartalma hasonlóságot mutat törökországi (2,54 - 11,57 mg/kg), bórtartalma pedig görög¹⁵³ (4,18-3,76 mg/kg) méhészeti termékekével. Viszont az általunk vizsgált minták kalciumtartalma jelentősen különbözik a Yücel és mtsai. által törökországi mézeknél tapasztaltaktól (56,66 - 531,9 mg/kg).⁶⁵ A magnézium mennyisége a hazai mézekben szintén hasonlóságot mutat a görög¹⁵³ (79,05 – 13,93 mg/kg) virágmézekkel, valamint a lengyel¹⁵¹ (0,07 - 64,8 mg/kg) és a szicíliai⁷³ (4,10 – 230 mg/kg) mézekkel. A vizsgált méztípusok közül a gesztenyemézek rendelkeztek a legnagyobb mangántartalommal, amely jelentősen nagyobbak bizonyult, a malajziai³ (0,495 – 6,45 mg/kg), a görög¹⁵³ (1,03 – 3,74 mg/kg) és az olasz⁷³ (0,14 – 5,74 mg/kg) virágmézeknél tapasztalt értékeknél, valamint meghaladta a mézharmat és erdeimézként megjelölt termékekben jellemző mennyiséget is.^{3,73,74,153}

Az általunk vizsgált magyarországi termelői mézek Na-tartalma fajtától függetlenül viszonylag homogén, hasonló a lengyel¹⁵¹ (10,3 – 88,4 mg/kg) méhészeti termékekéhez, habár kisebb, mint a Kanári-szigetéről⁸⁵ (9,42 - 258 mg/kg), illetve az Olaszországból⁷³ (3,3 - 331 mg/kg) származó mézeké.

A cink koncentrációja a vizsgált mézmintákban 1,2-5,5 mg/kg között változott. A gesztenye és a facéliamézek esetén kaptuk a legkisebb értékeket, míg a napraforgómézek Zn-tartalma volt a legnagyobb. Az argentin virágmézekhez képest, melyek átlag cinktartalma 0,85 (0,60) mg/kg a magyar mézek átlagosan több, mint háromszoros cink-tartalommal rendelkeznek.¹⁴⁹

A Ba, Co, Cr, Ni és Sr mennyisége a mézmintákban az MP-AES technika kimutatási határa alatt volt, ami arra utal, hogy a minták jelentős szennyezettséggel nem érintett területről származnak.

Az MP-AES módszer segítségével kapott eredmények szerint a mézekben található elemek mennyiségük alapján a következő, csökkenő sorrendbe állíthatók:



A hazai méhészeti termékek ásványianyag-tartalmát tekintve az egész ország területét átfogó kutatásokból, melyek egyszerre dolgoznak mind botanikai, mind pedig földrajzi eredet szerint nagy mintaszámmal, illetve vizsgálják a jelentős makro- mikro- és toxikus elemeket egy időben, kevés áll rendelkezésre. Czipa és mtsai. 2015-ben 34 db mézmintából határoztak meg esszenciális és toxikus elemeket, az ország négy földrajzi régióját lefedve. Csoportjuk 16 elem mennyiségi viszonyait tanulmányozta (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Zn As, Cd, Cr, Mo, Pb és Se) ICP-OES és ICP-MS technikával.¹² Az ásványianyagok koncentrációjában általunk megfigyelt tendencia jó korrelációt mutat a Czipa és mtsai. által 2015-ben vizsgált mézek eredményeivel. Az előbbi megállapítás szintén igaz Czipa és mtsai. 2018-as, makroelemekre fókuszáló publikációjának vonatkozásában is.⁸⁹ Az általunk vizsgált mézmintákban a réz mennyisége 1 mg/kg alatti, egyes mintákban kimutatási határ alatti, míg a vas koncentrációja nem haladta meg 5 mg/kg értéket a vizsgált mézfajtáknál. Az általunk tanulmányozott mézek kálium- és kalciumtartalma, melyek a mézek fő szervesetlen alkotórészei, közel megegyeztek a Czipa és mtsai. által vizsgált repce- és virágmézeknél kapott értékekkel (K: 178 – 587 mg/kg, 376 – 539 mg/kg; Ca: 23.7 – 79.8 mg/kg; 13.1 – 118 mg/kg), míg az akác- és napraforgómézeknél kálium tekintetében kisebb értékeket kaptak (K: 130 – 197 mg/kg, 178 – 587 mg/kg). Az általunk vizsgált mézmintákban a Mn-mennyisége közel háromszorosa volt a Czipa és mtsai. által elemzett mézekben találtakhoz képest (1.03 (0.89) mg/kg).¹²

Egy másik hazai kutatócsoport, Ajtony és mtsai. mézek As-, Cd-, Cu-, Cr-, és Pb- tartalmát vizsgálta 42 mintában, munkájuk során hasonlóan kis réztartalmat (0,033 - 0,129 mg/kg) mértek az általuk vizsgált mézekben. Az egészségre ártalmas toxikus elemekből nem találtak határérték feletti mennyiségben.¹¹ Saját kutatásunkban vizsgált mézeknél azon mikroelemek közül, amelyek egészségügyi határértékkel rendelkeznek (például Cd, Co, Cr, Pb) egyik koncentrációja sem lépte át a küszöbértéket. A Co és Cr mennyisége nemcsak egészségügyi határérték alatt, de a módszerünk kimutatási, így mérési határa alatt volt.

Az irodalomban leírtak szerint a mézek ásványianyag-tartalma átlagosan 0,1-0,2% körül mozog nektár-eredetű mézek esetén, harmatmézeknél pedig 1% körüli.¹⁴⁹ A kutatásunkban mindössze 19 elem mennyiségét vizsgáltuk, melyek alapján például hársmézeknél 0,15%, napraforgómézek esetén pedig az összetétel 0,12%-át adják a vizsgált elemek.

4.3.1 Nektáradó növényfaj és a vizsgált elemek közötti kapcsolat

A mézek ásványianyag-tartalmát befolyásolja a botanikai eredet, mely ebből kifolyólag lehetőséget ad a mézek csoportosítására elemtartalmuk alapján.^{78,154} A mézek botanikai eredetének meghatározása fontos szerepet játszik az eredetiségvizsgálatban.⁷¹

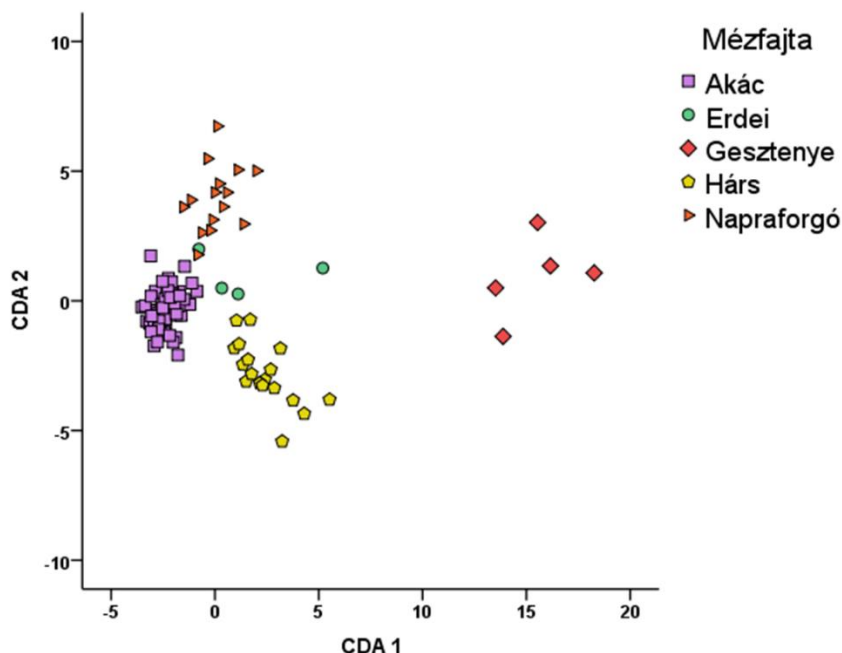
Az általunk tanulmányozott mézek közül a gesztenyemézek rendelkeztek a legnagyobb elemtartalommal a vizsgált szervesen makro- és mikroelemeket tekintve. A gesztenyeméz nem tekinthető tisztán nektár eredetű méznek, a méhek a gesztenye virágzási időszakában ugyanis mézharmatot is gyűjthetnek, mely a nektárnál nagyobb ásványianyag-tartalommal rendelkezik.^{98,155} A vizsgált gesztenyemézek mindegyike a közép- és nyugat-dunántúli régiókból származott, valószínűsíthető, hogy a botanikai eredet mellett a nektáradó terület geológiai adottsága is szerepet játszik a mézek

ásványianyag-összetételében. A vizsgált elemek tekintetében a gesztenyemézekről valamelyest kisebb elemtartalommal rendelkeztek a kifejezetten harmat és erdei mézként megjelölt termékek. A mézfajták elemtartalmának összehasonlítása terén hasonló eredményre jutottak magyarországi mézek vizsgálatánál Czipa és mtsai.⁸⁹ A munkánk során tanulmányozott mézfajtákra ($N \geq 3$) az általunk vizsgált 19 elem koncentrációja alapján az alábbi sorrend állítható fel:

*Gesztenye > Mézharmat > Erdei > Hárs > Napraforgó > Szolidágó >
Vegyes virág > Repce > Akác > Selyemfű > Facélia.*

Az MP-AES készülék segítségével meghatározott elemtartalom értékeket variancia- (ANOVA) és kanonikus diszkriminancia analízisnek (CDA) vetettük alá, mely utóbbi a mézek eredetiségvizsgálatában a leggyakrabban alkalmazott statisztikai módszer.¹⁴ A kemometria eszköztára hasznos technikákat tartalmaz, melyek lehetőséget adnak a primer mérési adatok hatékony további elemzésére, többek között az eredet- és hamisításvizsgálatokban.⁷¹ Összehasonlító elemzésünk egyik célja a botanikai eredet és az általunk vizsgált elemek mennyisége közötti kapcsolat feltérképezése volt.

Az 5. ábra a vizsgált különböző botanikai eredetű mézek szeparációját szemlélteti. A CDA analízishez az adathalmazt az MP-AES által meghatározási határ feletti koncentrációtartományban jelen lévő elemek adták (Na, Ca, Mg, K, Al, B, Bi, Cd, Cu, Li, Mn, Pb, Zn). Ahogyan az ábra is szemlélteti, öt faj szeparációját figyelhetjük meg: akác-, erdei-, gesztenye-, hárs- és napraforgómézek mutatnak egymástól némi elkülönülést.



5. ábra „Jelenkori” mézminták botanikai eredetük szerint csoportosítva. Az első funkció 67%-ban, a második funkció pedig 16%-ban magyarázza a teljes variációt. A kanonikus korreláció értékek 0,973 és 0,900. A kumulatív százalékok 70% (CDA1) és 100% (CDA2).

Czipa és mtsai. 2015-ben lineáris diszkriminancia analízis segítségével sikerrel különböztették meg az általuk vizsgált 34 db magyarországi akác-, repce- és napraforgómézeket elemtartalmuk alapján.¹² Az 5. ábrán látható, hogy az eredményeink alapján a gesztenyemézek mutatnak szignifikáns elkülönülést a többi típustól, melyet indokolhat a korábban részletezett kiemelkedő elemtartalom.

A diszkriminanciaanalízist tovább folytatva az ANOVA által szignifikánsnak talált elemeken (B (F=9,631, p=0,005), Li (F=8,726, p=0,007) és Mn (F=3,258, p=0,026) a dél-alföldi régió esetén, illetve Ca (F=19,465, p=0,000), K (F=26,113, p=0,000) és Mg (F=17,630, p=0,001) a nyugat-dunántúli régió esetén) sikerült az akác- és repcemézek szeparációját megfigyelni a kisebb számú statisztikai csoportoknál is. A CDA eredményei

megerősítik, hogy a szervesetlen mikro- és makroelemek mennyisége elegendő információval szolgál ahhoz, hogy az egyes mézeket botanikai eredetük szerint megkülönböztethessük. Fernández-Torres és mtsai. is hasonló következtetésekre jutottak spanyol mézek vizsgálatánál.⁷⁸ Czipa és mtsai. pedig megállapították, hogy mézek makroelem-tartalmát a botanikai, mikroelem-tartalmát pedig inkább a geográfiai eredet és a nektáradó terület geokémiai adottságai határozzák meg.⁹⁰

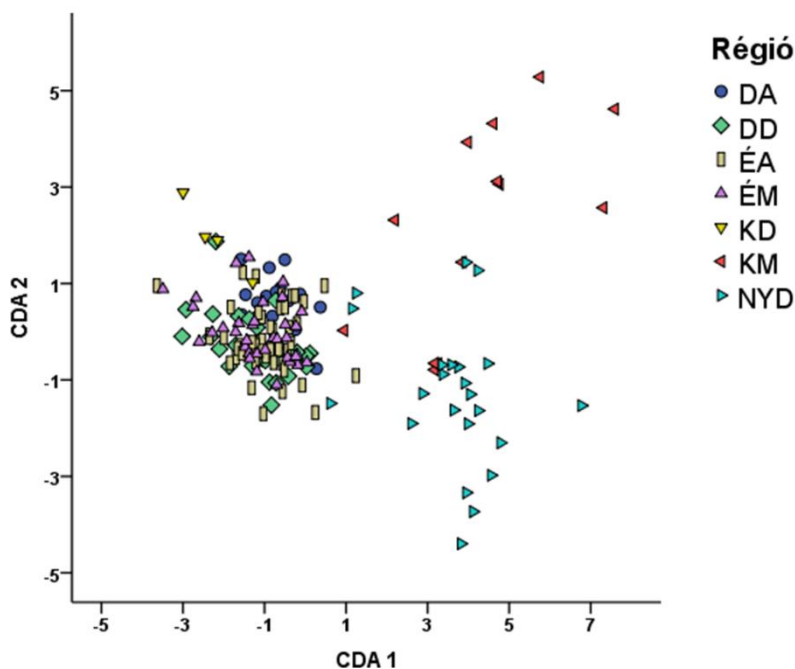
4.3.2 Nektáradó terület és a vizsgált elemek közötti kapcsolat

A mézek földrajzi eredete nem csak környezetvédelmi, hanem minőség-ellenőrzési és élelmiszerbiztonsági szempontból is jelentős.⁷¹ Magyarországot a NUTS rendszer¹³³ szerinti hét régióra osztottuk, majd e szerint csoportosítottuk a mintákat. A mintavételi régiókat és az általunk vizsgált elemek koncentrációját tekintve Nyugat-Dunántúlról és Dél-Dunántúlról érkezett mézmintákban volt a legnagyobb a szervesetlen összetevők mennyisége.

Magyarország nektár- és pollentermelő régióira az alábbi sorrendet tudjuk felállítani az általunk vizsgált 19 elem koncentrációja alapján csökkenő elemtartalom szerint:

*Közép Dunántúl > Nyugat-Dunántúl > Dél-Dunántúl > Észak-Magyarország
> Észak-Alföld > Közép-Magyarország > Dél-Alföld.*

Az elemanalitikai eredményeken a nektáradó növényfajokhoz hasonlóan kanonikus diszkriminanciaanalízist végeztünk el, viszont olyan egyértelmű szeparációt nem sikerült megfigyelnünk, mint amelyet az egyes mézek botanikai eredet szerinti csoportosításánál kaptunk. Egy régió sem különült el szignifikánsan a vizsgált területek közül, melyet a 6. ábra szemléltet.



6. ábra „Jelenkori” mézminták földrajzi eredetük szerint csoportosítva. A vizsgált minták esetén az első funkció 73%-ban, a második funkció pedig 13%-ban magyarázza a teljes varianciát. A kanonikus korrelációs értékek 0,900 és 0,652. A kumulatív százalékok: 73% (CDA1) és 86% (CDA2).

(DA: Dél-Alföld, DD: Dél-Dunántúl, ÉA: Észak Alföld, ÉM: Észak-Magyarország, KD: Közép Dunántúl, KM: Közép Magyarország, NYD: Nyugat-Dunántúl.)

Ahogy az ábrán látható, Közép-Magyarország és Nyugat-Dunántúl mutat némi elkülönülést a vizsgált területek közül. A közép-magyarországi régióból érkezett mézek rendelkeztek a legnagyobb B- és Bi- tartalommal. A további régióknál nem tapasztaltunk szeparációt sem a makro,- sem pedig a mikroelemek alapján végezve a diszkriminanciaanalízist, így azt gondoljuk,

hogy a vizsgált régiók között nincs olyan mértékű inhomogenitás, mint a nektáradó növényfajok között. Nagyobb földrajzi skálát vizsgálva viszont Hernández és mtsai. sikeresen el tudták választani a Kanári-szigetéről és a más országokból származó mézeket elemösszetételük alapján kanonikus diszkriminanciaanalízis és logisztikus regressziós analízis segítségével.⁸⁵

Az általunk vizsgált szerves komponensek mennyiségi és minőségi viszonyai alapján elmondható, hogy a mézek elemtartalma nagyobb mértékű eltérést mutat a nektáradó növényfajok, mint a nektáradó területek függvényében. Ennek alapján megállapítható, hogy az általunk mért elemek koncentrációját inkább a botanikai eredet határozza meg, fajspecifikus jelleget mutatva. Hasonló következtetéseket találunk szakirodalmi példákban fajtamézek elemzése során.^{89,90,151,153}

4.4 Hosszú távú környezetterhelés becslése „rég” mézek alkalmazásával

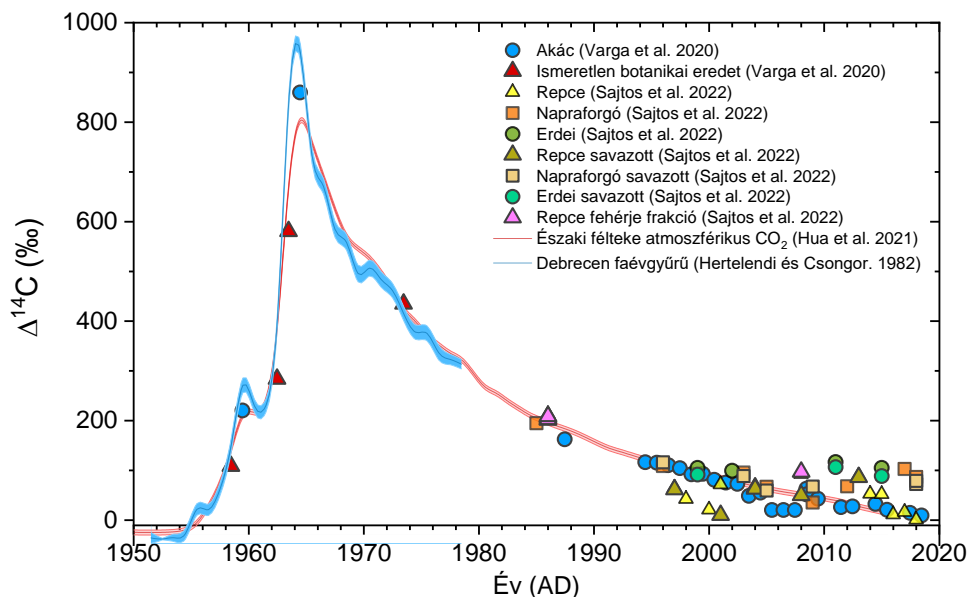
A mézek egyedi tulajdonsága, hogy habár az idő múlásával a bennük lévő aromák és enzimek mennyisége csökken, az íz-, a szín- és az illatviláguk is átalakulhat, más élelmiszerrel ellentétben azonban alapvetően nem romlanak meg. Az ásványi komponensek hosszas tárolás során sem szenvednek minőségi változást, a gyakorlatilag korlátlan eltarthatóság pedig lehetővé teheti, hogy rövidebb és hosszabb távú környezeti monitorozásban is indikátorként alkalmazzuk a mézeket. Kutatásunkhoz kapcsolódó mintagyűjtés során szert tettünk egy olyan nemzetközileg is egyedülálló gyűjteményre, mely 1959-2020 közötti magyarországi mézmintákat tartalmaz, több nektáradó növényfajt (akác, napraforgó, repce, hárs, erdei) és területet lefedve. Az ilyen mintasorozatok kifejezetten ritkaságnak számítanak, felkutatásuk nagy kihívás. Feltehetőleg ezért sem található a szakirodalomban olyan publikáció, melyben hosszú távra, akár több évtizedre visszamenőleg elemezték volna mézeket bármilyen élelmiszer- vagy környezetanalitikai

célből. A rendelkezésre álló unikális mintasor segítségével lehetőségünk van arra, hogy elsőként tanulmányozzuk a kezelési, tárolási és feldolgozási szokások hosszú távú hatásait a környezetvédelmi szempontból is fontos, kisebb mennyiségben jelen lévő szervesetlen komponensek, ásványi anyagok és toxikus fémek időfüggő elemzésén keresztül. Így az antropogén emisszióról és természetes környezeti hatásokról is tájékoztatást kaphatunk.

A mézek alkalmazhatóságának vizsgálatához a hosszabb időperiódusra vonatkozó környezeti változások indikálására egy, az elmúlt 60 évből minden évtizedet reprezentáló egyedi mintasorozatot alkalmaztunk. A vizsgált mézek származási helye a 2. ábrán látható. A gyűjteményben hazai termelőktől és méhészeti múzeumokból származó minták egyaránt megtalálhatók, melyek részletes felsorolása a *Függelék 2. táblázatában* található.

A minták korának független meghatározáshoz az ELKH ATOMKI munkatársaival történő együttműködés keretei között mézmintákon először alkalmaztunk radiokarbon elemzést, majd a minták elemösszetétele, származási ideje, botanikai és földrajzi eredete közötti összefüggéseket elemeztük. A mézmintákhoz kapcsolódó radiokarbon módszer fejlesztése és azok eredményei nem ezen dolgozat téziseit képezik, viszont ezek a koradatok szükségesek az elemanalitikai eredmények környezeti vonatkozású értékeléséhez^{144,156} így rövid ismertetésüket nem tartottuk elhagyhatónak.

A mézminták származási idejének független igazolására alkalmazott gyorsító tömegspektrometriai radiokarbon mérések eredményeit a 7. ábra mutatja be a vizsgált 1959-2018 közötti időintervallumból származó különböző botanikai eredetű mézeken. Amint az ábra is szemlélteti, az akácmézek jó illeszkedést mutatnak a radiokarbon bombacsúcsra. Így feltételezhetjük, hogy jól alkalmazhatók kormeghatározásra.¹⁴⁴



7. ábra Különböző botanikai eredetű mézminták radiokarbon eredményei.^{144,156} A piros folytonos vonal az Északi félteke légköri CO₂ Δ¹⁴C értékeit,¹⁹⁵ a kék folytonos vonal pedig a debreceni faévgyűri idősor Δ¹⁴C értékeit mutatja.^{144,156,196}

Az akácmézekkel ellentétben a szántóföldi, - illetve harmat-eredetű mézek nem minden esetben mutatnak illeszkedést a bombacsúcsra. A mézminták savanyítása (karbonátok kiűzése a mintából), valamint a minták fehérjetartalmának (nem cukor eredetű szén) mérése sem adott választ a radiokarbon értékekben tapasztalt pozitív és negatív irányú random eltolódásra. Negatív irányú eltolódást általában okozhat a városok közelségéből, valamint a fosszilis tüzelőanyagok alkalmazásából származó ¹⁴C „hígulás”. A minták származási helyétől több, mint 10 km-re található a Mihályi-Répcelak természetes szén-dioxid tároló, mely CO₂ emissziós forrás lehet, viszont ilyen távolságban feltehetőleg már nem jelentős a hozzájárulása – illetve, ha az is lenne, csak a negatív eltérést indokolná. Továbbá a háttértől -40%-nál nagyobb eltolódást csak a forgalmas kereszteződések közelében és Magyarország erősen iparosodott területeinél észleltek¹⁵⁷ az ATOMKI munkatársai, az esetünkben pedig ±80%-os eltolódás is előfordul.¹⁵⁶ Pozitív

eltérést magyarázhat esetleg a szántóföldi növényeknél, ha talaj eredetű szén vesznek fel, mely a mezőgazdasági művelésekből adódó talajmegmunkálás, talajforgatás következtében lehet „régí”, a bombacsúcs időszakából származó szén tartalmazó talaj. Így pozitív irányú eltolódást okozhat a növények egyes részeiben, folyadékjaiban (guttációs folyadék, extrafloralis nektár), ezáltal a belőlük származó mézek radiokarbon-tartalmában is. Nagyobb $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ értéket okozhat még atomerőmű közelsége is a méhlegelőhöz, viszont ez a feltétel sem teljesül az általunk vizsgált mintákra nézve, mivel a gyűjtési terület a magyar és szlovák atomerőművektől több, mint 100 km-re helyezkedik el.¹⁵⁶

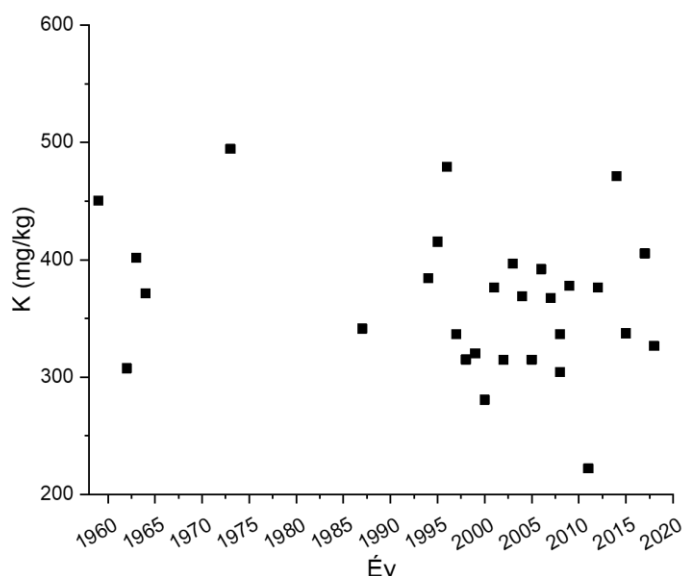
Az előbb felsoroltak egyelőre csak feltételezések, nem magyarázzák teljesen a random irányú eltolódásokat a várt ^{14}C értékekhez képest. Ezen anomália tanulmányozása egy másik doktori disszertáció téziseit képezi, ahol részletesebben tervezik kifejteni a lehetséges okokat.

Mindezek alapján levonható konklúzió szerint a szántóföldi és harmateredetű mézek az akácmézekkel ellentétben nem használhatók nagy biztonsággal kormeghatározásra, mivel a ^{14}C tartalmuk nem illeszkedik pontosan az atmoszferikus bombacsúcsra. Így eredményeink alapján a mézminták környezeti rekonstrukciós célú alkalmazása megköveteli a mézek botanikai eredetének definiálását.¹⁵⁶

4.4.1 Akácmézek alkalmazási lehetősége hosszú távú környezetterhelés becslésére

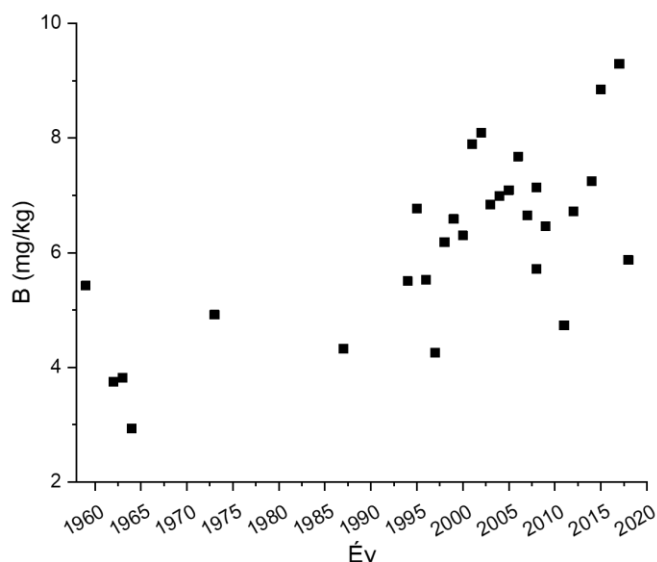
A „régí” mézek közül legnagyobb számban (N=29) akácmézek álltak a rendelkezésünkre, melyek elemanalitikai vizsgálatát a korábbiakban részletezett, optimalizált mintaelőkészítési és mérési módszer segítségével végeztük el. A „régí” akácmézeknél kapott elemanalitikai eredmények jó egyezést mutatnak az előző, 4.3 fejezetben taglalt „jelenkori” akácmézeknél tapasztaltakkal. A kálium koncentrációja a „régí” mézekben átlagosan

365 (61) mg/kg, míg az előző fejezetben, a 4. táblázatból látható, hogy a 2016-ból származó „jelenkori” akácmézek átlag káliumtartalma 327 (313) mg/kg⁶⁸. A kálium mennyiségének változásában nem látható jelentős tendencia az egyes évek között, koncentrációja 200-500 mg/kg között változik, melyet a 8. ábra szemléltet.



8. ábra Akácmézek káliumtartalmának változása a gyűjtési idő függvényében

Ezzel szemben a bór mennyisége növekvő tendenciát mutat az újabb mintákban (1994-2018) a régebbi mézekhez (1959-1987) képest, melyet a 9. ábra mutat be. A méz egyike azoknak az élelmiszereknek, melyek például egyes gyümölcsökhöz képest (alma, körte, szőlő) kimagasló bórtartalommal rendelkeznek. A bór, habár igazoltan nem nélkülözhetetlen a szervezet számára, mégis jelentősége van a táplálkozásban, mivel szerepe van a Ca metabolizmusában.¹⁵⁸

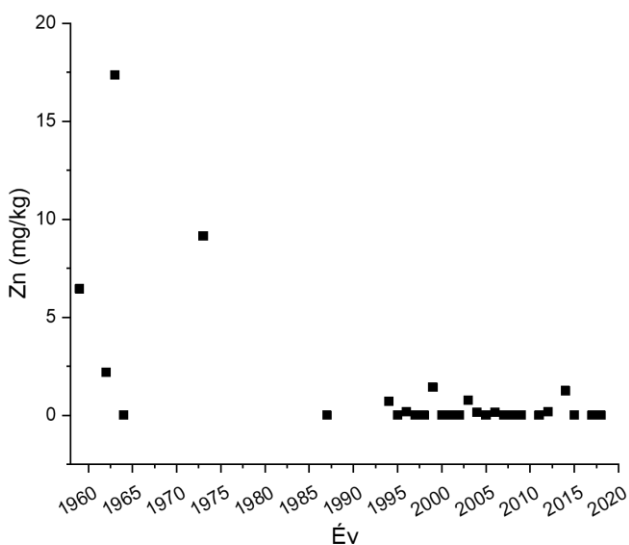


9. ábra Akácmézek bórtartalmának változása a gyűjtési idő függvényében

A talajban lévő bór mennyisége számos tényezőtől függ, beleértve a talaj típusát és pH-ját. A bór fő antropogén forrása az üveg- és mosószeripar, emellett származhat még az agrárszektorhoz köthető tevékenységekből is. Inszekticid tulajdonságait az agrártudományban is hasznosítják, valamint esszenciális növényi tápanyagként használják a termőföldek minőségének javítására; a repceföldeken például gyakran alkalmaznak bórtartalmú lombtrágyákat és növényvédőszeret is.¹⁵⁹ Klotz és mtsai. arra a következtetésre jutottak, hogy a bórtartalmú műtrágyák használata nem okozott emelkedett bórkoncentrációt a kezelt területen termesztett növényekben.¹⁶⁰ Siede és mtsai. 2013-mas áttekintő publikációjában közöltek alapján a mézek átlagos bór-tartalma 0,5-15,9 mg/kg között mozog, mellyel a mi eredményeink is egyeznek.¹⁵⁹ A 9. ábrán látható bór koncentrációjának növekvő tendenciája figyelemre méltó jelenség, magyarázható a talaj fizikai és kémiai folyamatainak változásával melyek befolyásolhatják a bór felvételi és

szállítási folyamatait, valamint antropogén hatások is közre játszhatnak a megfigyelt koncentrációnövekedésben.

A mikroelemek közül a cinket tartottuk fontosnak kiemelni, mivel jól látható, hogy mennyisége jelentősen nagyobb a régebbi (1959-1985) mézekben az újabb (1994-2018) mézekhez viszonyítva. Az előző 4.3 fejezetben vizsgált „jelenkori” akácmézekenél átlagosan 2,6 (2,3) mg/kg cinktartalmat mértünk, viszonylag nagy szórással. A „régi” akácmézeket összehasonlítva hasonló eredményeket kaptunk, kivéve azt a 10. ábrán is látható néhány mintát, melyekben a Zn-tartalom kiemelkedő.



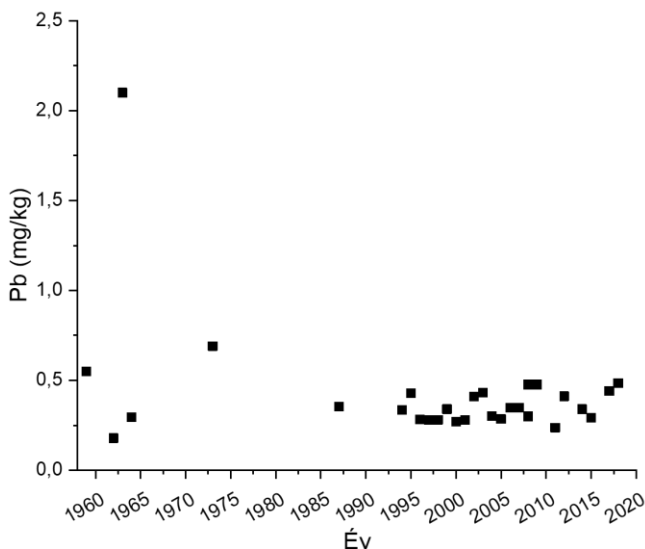
10. ábra Akácmézek cinktartalmának változása a gyűjtési idő függvényében

Habár a cink a mézek ásványianyag-tartalmának természetes összetevője, szintén ismert, hogy antropogén eredetű szennyezőként is előfordulhat: lehet akár talajeredetű, illetve a nem megfelelő tárolás, vagy kezelés során is bekerülhet az emberi fogyasztásra szánt mézbe. A Zn fő antropogén forrásai a bányászati hulladékok, a Zn-tartalmú műtrágyák, illetve impregnálószerke.⁷⁹ Antropogén és természetes eredetének köszönhetően a

cink az egyik legnagyobb mennyiségben jelen lévő mikroelem a mézekben és méhészeti termékekben. A méhészeti technológia fejlődése is hozzájárulhat az újabb mézek kisebb Zn-tartalmához.¹⁶¹ Míg régebben galvanizált, bádog mézpergetőket alkalmaztak, valamint előszeretettel tárolták a mézeket fém, főként bádog hordókban, napjainkban ezeket már felváltották a rozsdamentes acélból készült eszközök, illetve a műanyag mézeshordók.

A cink az emberi szervezet számára fontos nyomelem, viszont nagyobb koncentrációban toxikussá válhat, és hajlamos lehet a bioakkumulációra.¹⁶² Az Európai Unióban a mézek cinktartalma nincs szabályozva. Viszont egyes országokban léteznek rendeletek, melyek méhészeti termékekre is kitérnek, például Romániában 60 mg/kg a mézekben maximálisan megengedett Zn-tartalom (Ordinance 975/1998).¹⁶³ Ezt az értéket az általunk vizsgált mézek cinktartalma egy esetben sem közelítette meg. A Commission Implementing Regulation (EU 2016/1095) állati takarmányokat 120-180 mg/kg Zn-tartalom között tekinti teljes értékűnek, a rendelet egyben maximalizálja is a Zn-tartalmat 180 mg/kg-ban.

A 11. ábra szemlélteti a mézekben található Pb mennyiségét. A régi mézmintákban (1959-1987) a cinkhez hasonlóan jelentősen nagyobb ólomkoncentrációkat mértünk, mint a közelmúltból (1994-2018), egy termelőtől származó mintákban. Az ólom az ipari szennyezések, kipufogógázok egyik kiváló indikátoreleme, a mézmintákban talált ólom mennyisége ennek megfelelően összefüggést mutat a légszennyezettséggel.



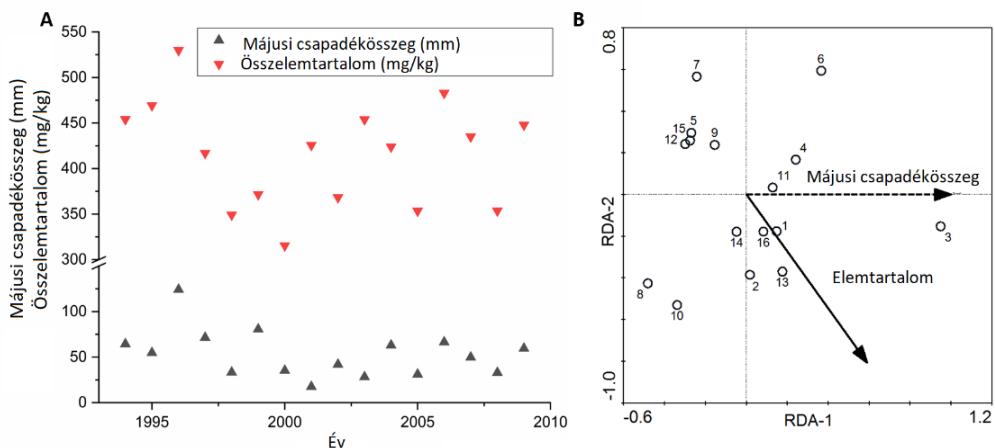
11. ábra Akácmézek ólomtartalmának változása a gyűjtési idő függvényében

Altun és mtsai. törökországi kutatásuk során kis ólomkoncentrációt tapasztaltak a hegyvidéki, ipari területektől távol eső, elszigetelt méhészetekből származó mézekben.¹⁶⁴ Jordán kutatók sivatagi és ipari területekről gyűjtött virágpорок ólomtartalmát hasonlították össze, eredményeik alapján az ólom mennyisége szignifikánsan nagyobb az ipari területek közeléből származó méhészeti termékekben.¹⁶⁵ Magyarországon mind a közlekedéshez (ólmozott benzin), mind pedig az iparhoz kapcsolódó emisszió viszonylag nagy volt a 1990-es évekig, mely a légszennyezettség növekedését eredményezte a térségben. A légszennyezettség a '90-es évek elején kezdett drasztikusan csökkenni, amikor először a fővárosi ólomgyár működése szűnt meg, majd pedig az ólommentes benzin megjelenésével a gépjárművek károsanyag kibocsátása is csökkenni kezdett.⁶² Az ólomtartalmú üzemanyagok kereskedelmi forgalmazását Magyarországon 1999-ben tiltották be. A régi mézmintákban, különösen az 1963-as mintában megfigyelt nagyobb

Pb- koncentráció az előbb felsorolt szennyezések eredménye lehet, a csökkent emissziót a mézek ólomtartalmában megfigyelhető csökkenő tendencia követi.

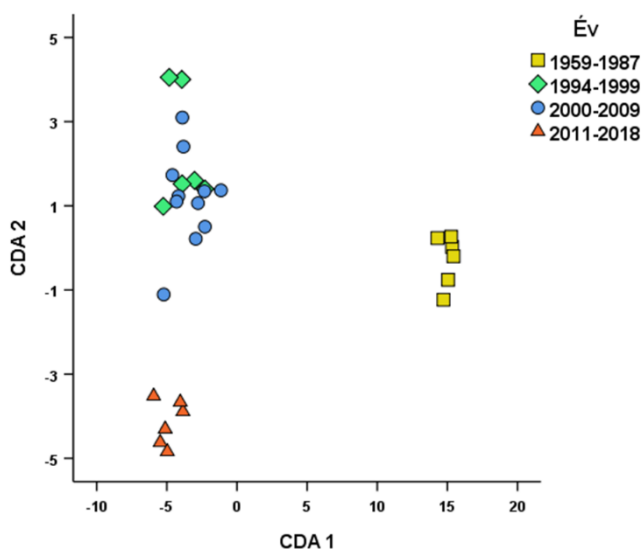
Több kutatás számolt már be arról, hogy a mézek elem tartalma nem csak a talajadottságoktól, illetve a nektáradó növényfaj típusától függ, hanem befolyásolják az éghajlati és időjárási körülmények is.^{94,166,167} Érdekes korrelációt ($p=0,016$, $r=0,590$) találtunk az akácmézek elem tartalma és a májusi csapadékösszeg között, melyet az *12-a ábra* szemléltet. A redundancia grafikon a *12-b ábrán* látható, amely szintén összefüggésre utal a csapadékmennyiség és az általunk vizsgált elemek mennyisége között. A csapadékösszegre vonatkozó értékeknél a minták származási helyétől (Gór) 20 km-re található Országos Meteorológiai Szolgálat szombathelyi állomásnál 1994 és 2009 között gyűjtött, nyilvános adatokat használtuk fel (OMSZ, 2019).

A vizsgált szerves komponensek mennyisége és a csapadék között megfigyelt összefüggés az akác vegetációs periódusával hozható kapcsolatba, mivel Magyarországon általában május végére, június elejére tehető a virágzási ideje. A vizsgált elemek egy részét a megnövekedett tavaszi csapadékmennyiség mobilizálhatja a talajból és kőzetekből, eljuttatva a növények nektár- és pollentermelő részeihez.¹⁶⁸



12. ábra **A**: Májusi csapadékösszeg (mm) és az akácmézek elemtartalma közötti kapcsolat. **B**: RDA diagram, mely korrelációt mutat a májusi esőzéssel (Szombathely) és a közelből (Gór) származó akácmézek összelemtartalma között. A korreláció RDA1 esetén 0,349, míg RDA2 funkció esetén 0,651, a kumulatív százalékos variancia pedig 34,9% (RDA1) és 100,0% (RDA2). A számok az egyes mintákat jelzik 1994-2009 időintervallumból.

Többváltozós statisztikai elemzést (CDA) végeztünk az elemanalitikai eredményeken, az akácmézeket származási évtizedük szerint csoportosítva. Ahogyan a 13. ábra szemlélteti, szeparáció figyelhető meg az évtizedek szerint csoportosított mintáknál, legnagyobb elkülönülés a „legrégebbi” és „legújabb” minták között látható. A 13. ábrán feltüntetett mézek nem egy nektáradóterületről származnak, habár a geográfiai eredetnek kisebb szerepe van a mézek ásványianyag-tartalmának alakulásában, mint a botanikai eredetnek.⁶⁸



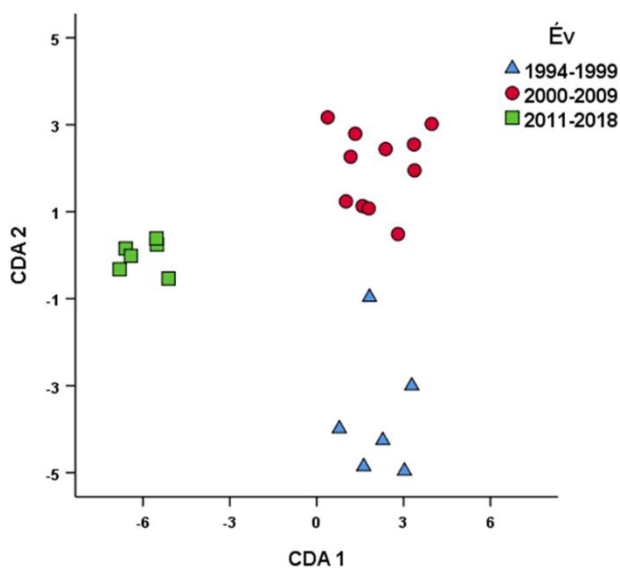
13. ábra Akácmézek származási évtizedük szerint csoportosítva. Az első funkció 89,2%-ban, a második funkció pedig 8,5%-ban magyarázza a teljes varianciát. A kanonikus korrelációs értékek 0,984 és 0,859. A kumulatív százalékok 89,2% (CDA1) és 97,9% (CDA2)

A mézeket a természetes és antropogén környezeti hatások potenciális bioindikátoraként vizsgálják, és számos publikációban helyi környezetterhelés értékelésére alkalmazzák.^{73,74,149,169} A korszecifikus CDA szeparáció eredményei azt sugallják, hogy a mézek alkalmazhatók hosszú távú környezeti változások monitorozására, mivel megőrzik a gyűjtés idejében a környezet állapotát, illetve az előállítás és tárolás körülményeit.

Az általunk elemzett mintasorozat kifejezetten egyedülálló, mivel mézeket ilyen nagy időintervallumban még nem vizsgáltak. Jelen tanulmány egyedisége és újszerűsége leginkább mégis a régi mézek között is unikális sorozatnak számító 25 éven keresztül gyűjtött 23 db akácmézen alapszik, amelyek egy nektáradó növényfajtól, egy földrajzi területről, Gőr térségéből, egy termelőtől származnak, tárolási körülményeik pedig szintén megegyeznek. Ezen adottságok olyan zavaró paramétereket zárnak ki az analízisből, melyek a statisztikai vizsgálatok bizonytalanságát nagyban növelhetik. Ilyen lehet

például az eltérő geográfiai és botanikai eredet, a különböző méhészeknél alkalmazott eltérő technológia. Így feltételezzük, hogy a kapott különbségeket kizárólag a mézminták tárolási ideje, a gyűjtés időpontja és az akkor uralkodó körülmények adják.

Ezt a 23 mintát csoportosítottuk származási évtizedeik alapján, majd az elemanalitikai mérések eredményein CDA elemzést végeztünk, melyet a 14. ábra szemlélteti. Ahogy a diagramon is látható, a három vizsgált évtized tiszta szeparációt mutat egymástól



14. ábra Egy nektárado területről, egy termelőtől származó akácmézek csoportosítása származási évtizedeik szerint. Az első funkció 70%-ban, a második funkció pedig 30%-ban magyarázza a teljes variációt. A kanonikus korrelációs értékek 0,967 és 0,9299. A kumulatív százalékok 70% (CDA1) és 100% (CDA2).

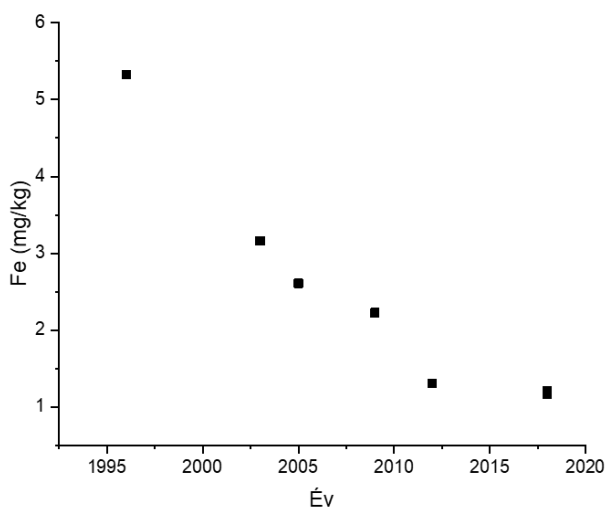
Az azonos nektárado növényről és területről származó mézminták gyűjtési ideje szerinti elemösszetételbeli különbség is alátámasztja korábbi állításunkat: a vizsgált mézminták ásványianyag-tartalmát nem csak a földrajzi és botanikai eredet, hanem a gyűjtés ideje is befolyásolja. A mézekben, szinte időkapuszulákhoz hasonlóan megőrződnek a természetes és antropogén eredetű

környezeti tényezők, így indikálhatják a közel és régmúlt talajösszetételét, légszennyezettségét, a tárolási körülményeket és egyéb behatásokat.

4.4.2 Szántóföldi és harmat eredetű mézek alkalmazási lehetőségei hosszú távú környezetterhelés becslésére

Az akácmézekhez hasonlóan elvégeztük a rendelkezésre álló „rég” szántóföldi és harmat eredetű mézminták elemzését is. Ennek során lehetőségünk volt 18 db repce-, 11 db napraforgó- és 7 db erdeiméz elemösszetételének vizsgálatán keresztül tanulmányozni ezen mézfajták környezeti rekonstrukcióra való alkalmazásának lehetőségeit. A minták 1985-2018 közötti időintervallumot fedték le, főként Vas-megyéből: Gór, Tompaládony, Mesterháza térségéből, illetve a Gemenci Méhészeti Múzeumból (Baja), valamint Nyírlugos környékéről származtak. A mézminták összetétele a vizsgált komponensek alapján az előző fejezetekben ismertett korábbi eredményeinkkel jó egyezést mutat.⁶⁸ A szántóföldi és harmat eredetű mézek közül a legszemléletesebben a Mesterháza környékéről, egy termelőtől származó napraforgómézek példáján tudjuk szemléltetni az egyes elemek (Fe és Pb) mennyiségének időbeni változását, melyeket a *15-16. ábrák* mutatnak be. Mivel a *15-16. ábrákon* feltüntetett napraforgómézek esetén a *4.4.1 fejezetben* ismertett akácmézekhez hasonlóan, az azonos nektáradó növényfaj és terület következtében mind a botanikai, mind pedig a geokémiai vonatkozású heterogenitás kizárható, így a vizsgált elemek mennyiségének változása elsősorban korfüggőnek tekinthető.

A vas a méhészeti termékek és mézek fontos mikroeleme, mely a méz fajtájától, származási helyétől, kezelési és tárolási körülményeitől függően változatos mennyiségben fordulhat elő ezekben a termékekben, az egészségre pedig kedvező hatással lehet a mézfogyasztás által.¹⁷⁰ Mindemellett az emberi szervezet számára nélkülözhetetlen esszenciális nyomelem, mely a környezetben is jelentős mennyiségben található. A vas koncentrációja nagyon változó lehet egyes mézekben: 2,98-16,2 mg/kg körüli értékeket mértek pakisztáni¹⁷¹, 3,51-1279 mg/kg közötti mennyiséget török mézmintákban¹⁷², és 0,52-7,59 mg/kg körüli értékeket brazil, amazóniai¹⁷³ mézekben. Hazánkhoz közelebbi régiókban, Szerbiában Spiric és mtsai.¹⁷⁴ akácmézeknél 1,19 (0,62) mg/kg, harmatmézeknél pedig 3,28 (0,98) mg/kg-os átlag vastartalmat tapasztaltak, Pisani és mtsai.⁷⁴ előzetes kutatásaihoz hasonlóan. A 4.3 fejezetben ismertetett „jelenkori” magyarországi mézmintáknál 0,594-14,65 mg/kg közötti vastartalmat tapasztaltunk.

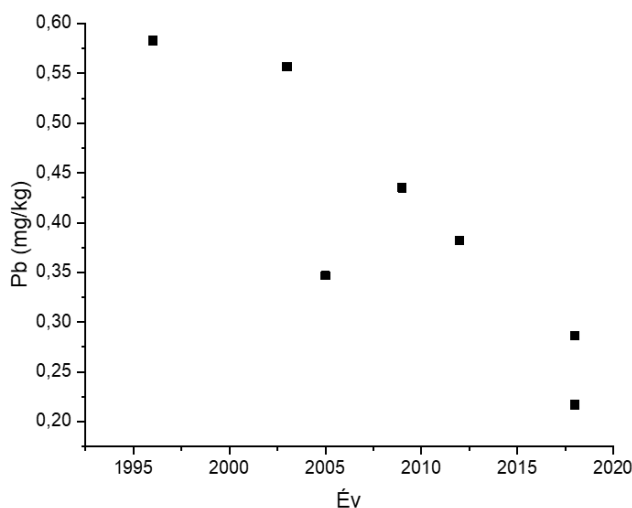


15. ábra Mesterháza közeléből származó napraforgómézek vastartalmának változása a gyűjtési idő függvényében.

A Mesterháza térségéből származó napraforgómézek csökkenő vastartalma érdekes jelenség, melyet magyarázhat a talajösszetevők változása, utalhat például a mezőgazdasági talajok túlhasználatából eredő tápanyagok kimerülésére is. A vas nélkülözhetetlen a növényi szervezetek megfelelő működéséhez, növekedéséhez, elérhetőségét/felvehetőségét viszont számos fizikai, kémiai és biológiai tényező befolyásolja.¹⁷⁵ Néhány érdekes, újabb kutatás szerint a növények tápanyagcsökkenése visszavezethető a légköri CO₂-szint növekedéséhez. Myers és mtsai. a Nature folyóiratban 2014-ben fűfélék és hüvelyesek vaskoncentrációjának szignifikáns csökkenéséről számoltak be emelkedett CO₂-szint mellett.¹⁷⁶ Több, napjainkból származó kutatás is alátámasztotta az általuk megállapított összefüggést.^{177,178} A beporzók táplálékforrásait is érintő nagyobb légköri CO₂ koncentráció következtében kialakuló táplálékhiány, többek között a virágpороkban is csökkent fehérjetartalmat okozhat.¹⁷⁹ Egyelőre nem állnak rendelkezésünkre adatok, melyek megmagyaráznák az előbb ismertett jelenség biokémiai mechanizmusát, mely szerint a nagyobb légköri CO₂ koncentráció negatívan hat a növények tápanyagtartalmára. A „szénhidrát-hígulásnak” nevezett megnövekedett szénhidráttermelés lehet az egyik ok, viszont a teljes mechanizmus ettől valószínűleg jóval komplexebb.¹⁸⁰ A mézmintáknál talált vastartalom időbeni csökkenésére lehetséges magyarázat a légköri CO₂ szint növekedése.^{174,179} Ahhoz, hogy ezt az elméletet megerősíteni vagy cáfolni tudjuk, további kísérletekre lenne szükség. A „régí” mézminták vizsgálata viszont segítheti a fenti jelenség további elemzését, mivel a mézek megőrzik a gyűjtésük idején a környezetben jelen lévő anyagokat, így lehetőséget adnak a tápanyagok idő függvényében történő értékelésére.

Az általunk elemzett szántóföldi és harmat-eredetű mézekben vizsgált mikro- és toxikus elemek közül a vashoz hasonlóan az ólom mennyisége is csökkenő tendenciát mutat az évek múltával, melyet a 16. ábra szemléltet. Az

emberi fogyasztásra szánt, kereskedelmi forgalomban kapható termékeknek mentesnek kell lenniük minden káros anyagtól, beleértve a toxikus nehézfémeket is, melyek közismerten ártalmasak az egészségre. A Mérgező Anyagok és Betegségek Nyilvántartási Ügynökségének (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015) listáján az ólom a legkedvezőtlenebb besorolású toxikus anyagok között van feltüntetve, míg az Élelmiszeradalékokkal foglalkozó Közös Szakértői Bizottság (JECFA) szerint nincs olyan határérték ólomra nézve, mely elfogadható lenne bármilyen élelmiszerben (WHO 2011).¹⁷²



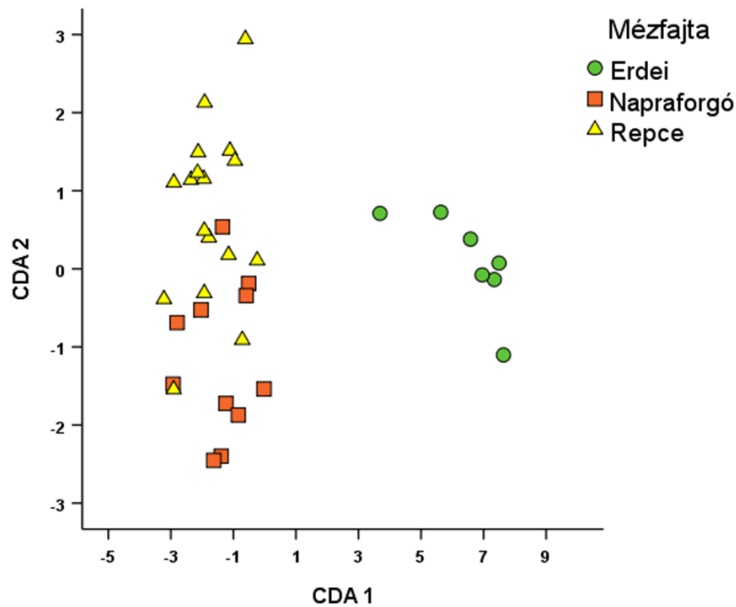
16. ábra Mesterháza közeléből származó napraforgómézek ólomtartalmának változása a gyűjtési idő függvényében.

A 4.4.1 fejezetben ismertetett akácmézekhez hasonlóan¹⁴⁴ a vizsgált szántóföldi eredetű mézekben az ólom mennyisége időben csökkenő tendenciát mutat - a régebbi mézekben nagyobb mennyiségben van jelen, mint az újabb mintákban. Az ólmozott üzemanyag 1999-es betiltását megelőző évekből származó mézmintákban figyelhető meg a legnagyobb

ólomkoncentráció. A mézek fajtájától függetlenül a főként antropogén emisszióból származó, nagyrészt légkörben reszuszpendált ólom mennyisége a csökkenő emisszióval korreláló csökkenő trendet mutat a mézekben és a méhészeti termékekben is.¹⁸¹

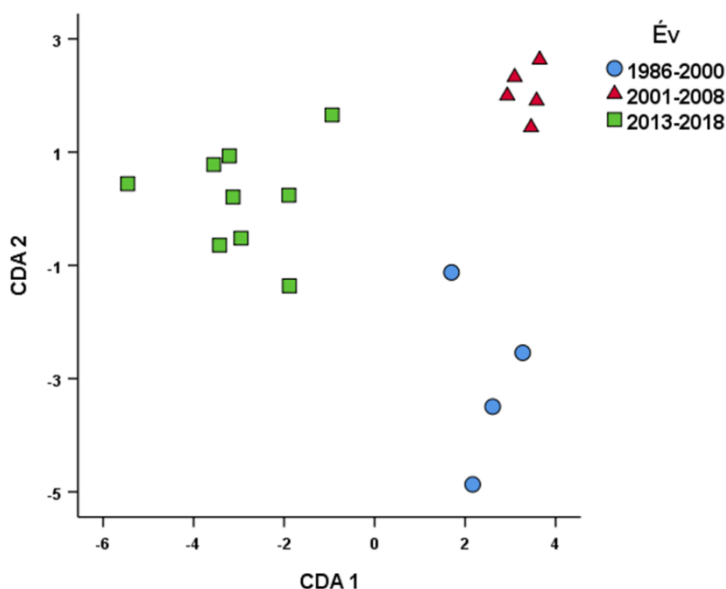
Az elemanalitikai eredményeken az előző fejezetekhez hasonlóan CDA elemzést végeztünk, melyet a 17. ábra szemléltet. A CDA eloszlási diagramon a vizsgált 3 mézfajta (repcse, - napraforgó, - és erdeimézek) részleges elkülönülését láthatjuk. Az erdei mézek szeparációja jól megfigyelhető, melyet indokolhat az is, hogy ez a fajta a harmatmézekhez tartozik, melyek ásványianyag-tartalma szignifikánsan különbözik a nektáreredetű mézekétől.¹⁸²⁻¹⁸⁴ A napraforgó és repcemézek is mutatnak némi szeparációt, ez viszont nem olyan jelentős, mint az erdei mézek esetében: a két csoport között látható átfedés. Chudzinska és Baralkiewicz 2011-es kutatása szerint - melyben kemometriai módszereket alkalmaztak ICP-MS eredményeik értékelésére eredetiségvizsgálati célból - a kálium és a mangán alkalmazható egyes mézfajták statisztikai megkülönböztetésének szignifikáns jelzőelemeiként.¹⁵²

Az általunk vizsgált mintáknál a fent említett elemekben (K, Mn) nem találtunk statisztikailag jelentős különbséget a napraforgó- (K: 452 (165) mg/kg; Mn: 0,251 (0,114) mg/kg) és a repcemézek (K: 445 (133) mg/kg; Mn: 0,260 (0,116) mg/kg) között, míg a Mn jelentősen kisebb koncentrációban fordult elő a 4.3 fejezetben ismertetett „jelenkori” akácmézekben (0,16 (0,06) mg/kg, $F = 0,620$, $p = 0,438$), hasonló K-koncentráció mellett (402 (39) mg/kg). 1, $F = 0,450$, $p = 0,508$) ugyanarról a földrajzi régióból gyűjtött, korábbi tanulmányunkban.¹⁴⁴ Az erdei mézekben mindkét elem szignifikánsan nagyobb koncentrációban volt jelen (K: 655 (276) mg/kg, $F=7,134$, $p=0,000$; Mn: 0,365 (0,080) mg/kg, $F = 14,135$, $p = 0,000$).



17. ábra Különböző, régi fajtamézek csoportosítása botanikai eredetük szerint. Az első funkció 94,3%-ban, a második pedig 5,7%-ban magyarázza a teljes variációt. A kanonikus korrelációs értékek 0,959 és 0,643, a kumulatív százalékos értékek pedig 94,3% (CDA1) és 100% (CDA2).

Mivel szántóföldi mézek tekintetében a repcemézek álltak rendelkezésre a legnagyobb mintaszámmal, ezért ezt a fajt alkalmaztuk a gyűjtési idő elemösszetételre gyakorolt hatásának értékelésére. A 18. ábrán látható CDA-eloszlási diagramon, a beérkezett repcemézeket származási éveik szerint sikerült csoportosítanunk. A három csoport közötti szeparáció jelzi a bekövetkezett környezeti változások hatását a vizsgált méhészeti termékek összetételére. Ez az eredmény jó egyezést mutat korábbi, akácmézeknél megfigyeltekkel.¹⁴⁴



18. ábra Mesterháza térségéből származó repcemézek csoportosítása származási évtizedük alapján. Az első funkció 73,1%-ban, a második funkció pedig 26,9%-ban magyarázza a teljes variációt. A kumulatív százalékok 73,1% (CDA1) és 100% (CDA2). A kanonikus korreláció értéke az első funkciónál 0,955 és 0,891 a második funkciónál.

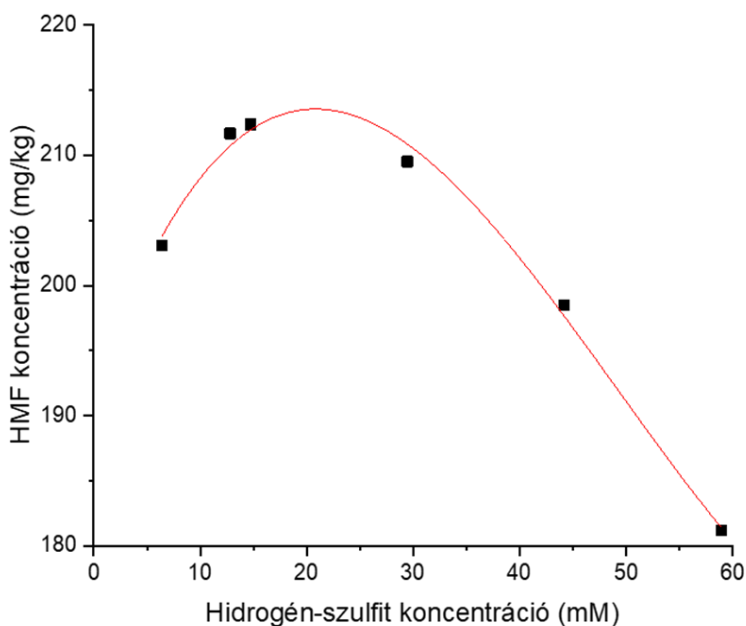
4.5 Mézek hidroximetil-furfurol-tartalma

A mézek minőségét számos paraméter együttes vizsgálatával határozzák meg, melyek közül az egyik legfontosabb a HMF-tartalom. Mennyisége a minőség mellett információt ad a feldolgozási, kezelési és tárolási körülményekről. A rendelkezésünkre álló egyedi, mintegy 60 évet átfogó mintasorozat segítségével lehetőségünk nyílik arra, hogy a HMF-tartalom változásán keresztül információt kapjunk a hosszú távú kezelési és tárolási szokások hatásáról a mézek minőségére, valamint a fogyaszthatóságra nézve.

4.5.1 Módszerfejlesztési eredmények

A White által 1989-ben kidolgozott HMF-meghatározás elve, hogy a mézmintákból készített oldat abszorbanciáját hasonlítjuk egy ugyanazon mintából készített oldat abszorbanciájával, melyben az 5-hidroxi-metil-furfurol egyik kromoforcsoportját biszulfitreagenssel elroncsoljuk. Az abszorbanciakülönbségből pedig következtethetünk a HMF-tartalomra.¹⁴⁸ White is említi, hogy a biszulfid is rendelkezik elnyeléssel 284 nm-en, így nem hagyható el a koncentrációjának pontos beállítása a vizsgálandó oldatban. Az optimálisnál kisebb mennyiségű biszulfidreagens esetén nem történik meg a kromoforcsoportok teljes roncsolása, míg az optimálisnál nagyobb mennyiségű biszulfid esetén a reagens saját elnyelése következtében kapunk félrevezető eredményt. Kevés tanulmány érinti a biszulfid-koncentráció kérdéskörét, mely azon egyszerű okra vezethető vissza, hogy legtöbbször az élelmiszeranalitikai vizsgálatoknál a cél a szabványban megadott határérték meghaladásának vizsgálata, mely során a nem megfelelő biszulfid-koncentrációból származó akár 10-20%-os hiba is megengedhető.^{120,185,186} Mivel saját kutatásunkban a HMF mennyiségének tárolási idővel történő változása és esetleges tendenciák felismerése volt a cél, a biszulfid-koncentráció optimalizálása a minta-előkészítési módszerfejlesztésünk fontos részét képezte.

Az optimalizálás során, különböző koncentrációjú biszulfitoldatok mellett vizsgáltuk a minták HMF-tartalmát, melynek eredményét a 19. ábra szemlélteti. A pontokat harmadfokú polinom segítségével illesztettük, mely csupán vezetővonalként szolgál, nincs szerepe a HMF-tartalom meghatározásában. Amint látható, az optimális koncentrációtartomány 12-30 mM HSO_3^- , mely egy 5%-os megengedhető hibatartományon belül nem okoz jelentős pontatlanságot.



19. ábra Hidrogén-szulfid koncentrációjának hatása a HMF-tartalom meghatározására.

A White-féle HMF-meghatározásnál a kiindulási mintatömeg 5 gramm, mely általános rutinanalitikai meghatározásoknál könnyen hozzáférhető mennyiség, élelmiszeranalitikai vizsgálatoknál ennek a többszöröse is rendelkezésre állhat. Ezzel szemben a „régí” mézeket tartalmazó egyedi mintasorozatból kis mennyiségek érkeztek, melyekből a biztosabb eredmények érdekében párhuzamos méréseket is terveztünk. A

meghatározáshoz használt kiindulási mintatömeget így csökkentenünk kellett. A kísérlet során 3 különböző tömegre vonatkoztatott HMF-tartalmat vizsgáltunk, 3-3 biszulfít-koncentráció mellett, 3 párhuzamos ismétlésben.

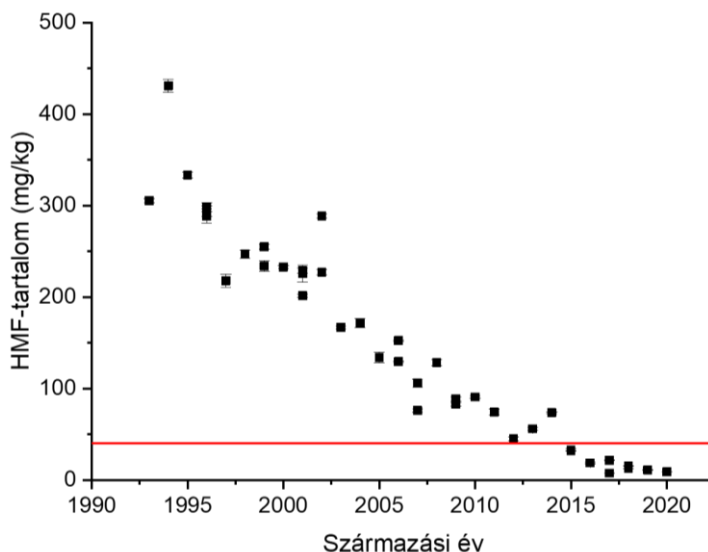
5. táblázat HMF-meghatározás léptécsökkentésének eredményei (zárójelben a mért értékek szórásai láthatók).

Kiindulási mintatömeg (g)	HMF-tartalom (mg/kg)
5,0	208 (3)
2,5	208 (4)
0,5	209 (2)

Ahogy az 5. táblázatban látható, a léptécsökkentés során különböző bemérési tömegeknél kapott HMF-koncentrációk között nincs jelentős különbség, így a számunkra legelőnyösebb legkisebb bemérési tömeggel dolgoztunk a továbbiakban.

4.5.2 Mézminták HMF-tartalmának változása a tárolási idővel

Mézminták HMF-tartalmának elsődleges vizsgálati oka általában a minőség ellenőrzése. Friss mézekben a koncentrációja 10 mg/kg alatti, amit az általunk elemzett kereskedelmi forgalomban kapható minták eredményei is alátámasztanak. A 20. ábrán az egy nektáradó területről, egy termelőtől érkezett akácmézek példáján keresztül mutatjuk be a mézek HMF-tartalmának változását a származási idő függvényében.



20. ábra Akácmézek HMF-tartalmának változása a tárolási idővel (származási hely: Gőr). A piros vonal az egészségügyi határértéket jelöli (40 mg/kg)

A 20 ábra mutatja be az 1993-2020 közötti időintervallumból, Gőr térségéből származó akácmézek HMF-koncentrációjának alakulását az idő függvényében. Ezeknél a mintáknál tudjuk, hogy a mézek száraz, hűvös helyen voltak tárolva, a földrajzi és botanikai eredetük is megegyezik, így feltételezhető, hogy a HMF-tartalomban tapasztalt különbségektől nagyrészt a tárolás ideje, vagyis a minták kora a felelős. A kapott tendencia a vártaknak megfelelően, a tárolás idejével arányosan növekszik. A vizsgált akácmézek HMF-tartalma megközelítőleg 5 év alatt érte el az egészségügyi határértéket (40 mg/kg). A 20. ábrán csak a Gőr térségéből származó akácmézeket tüntettük fel, viszont a legnagyobb HMF-tartalommal a Nyírlugosról származó 1987-es évjáratú, valamint a 4.3.1 fejezetben is az akácmézekhez csoportosított 1974-es évjáratú, hiányos eredetmegjelölésű Gödöllői Méhészeti Múzeum által adományozott minta rendelkezett (6. táblázat). Az akácmézek HMF-tartalma a vártaknak megfelelően alakult, korrelál a mézek tárolási idejével.

A nem Mesterháza, illetve Gőr térségéből érkezett minták eredményeit a 6. táblázat tartalmazza. Ezek a minták nem kerültek bemutatásra a

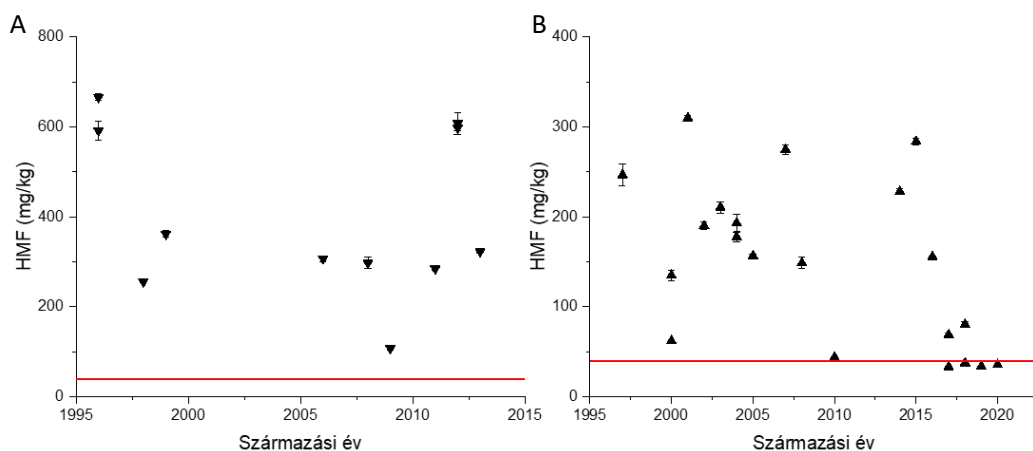
20-21. ábrákon, mivel nem egy helyről és nem egy termelőtől származnak, valamint több minta botanikai eredete ismeretlen, illetve a pontos tárolási előéletükről sem rendelkezünk elegendő információval. Mind a napraforgómézek mind pedig a repcemézek közül a Nyírlugosról származó minták rendelkeztek a legnagyobb HMF-tartalommal. Összességében a vizsgált minták közül az 1986-ból, Nyírlugosról származó repceméz HMF-tartalma volt a legnagyobb, közel kétszerese az általunk elemzett legrégebbi, 1959-es évjáratú akácméz mintának, az egészségügyi határértéket pedig mintegy 32-szerese.

6. táblázat Változatos geográfiai és botanikai eredetű, nem egy termelőtől származó "rég" mézek HMF-tartalmának eredményei (zárójelben a mért értékek szórásai találhatóak)

Származási év	Botanikai eredet	Származási hely	HMF-tartalom (mg/kg)
1959	Akác	Baja	696 (10,6)
1962	Ismeretlen	Baja	884 (33,9)
1963	Ismeretlen	Baja	931 (8,5)
1974	Ismeretlen	Gödöllő	1213 (7,1)
1985	Napraforgó	Nyírlugos	1272 (51,6)
1986	Repce	Nyírlugos	1286 (13,4)
1987	Akác	Nyírlugos	739 (24)

A radiokarbon-vizsgálat eredményei alapján a „rég” mézeket két, jól elkülönülő csoportra oszthatjuk: az atmoszferikus bombacsúcsra illeszkedést kevésbé mutató szántóföldi és harmat eredetű mézekre, valamint a bombacsúcsra viszonylag jól illeszkedő akácmézekre. Ezt a csoportosítást megerősítik a HMF-tartalomban tapasztalt különbségek is. Ahogy a 21. ábra szemlélteti a napraforgó- és repcemézek HMF-tartalma kevésbé, vagy egyáltalán nem korrelál a tárolási idővel, ellentétben az akácmézeknél tapasztaltakkal. A mézek tárolási körülményei megegyeztek a vizsgált

akácmezékével, viszont a napraforgó- és repcemézek hajlamosak a gyors kristályosodásra, így lehetséges, hogy egyes minták már a tárolóedénybe helyezés előtt melegítésen estek át az állag javítása érdekében. Napraforgómézek esetén 2013-ból származik a „legfiatalabb” vizsgált minta, mely HMF-tartalma 323 (3,5) mg/kg, ami a 40 mg/kg-os határérték több mint nyolcszorosa. Repcemézek tekintetében rendelkezésünkre állt 2020-1997 közötti időből Mesterháza térségéből 17 db méz minta, melyeknél látható némi tendencia, viszont már a 2020-as mintában is határértéket megközelítő, 35,5 (0,6) mg/kg a HMF mennyisége.



21. ábra Mesterháza térségéből származó napraforgó- (A) és repcemézek (B) HMF-tartalmának változása a tárolási idő függvényében. A piros vonal az egészségügyi határértéket jelöli (40 mg/kg).

A mézek HMF-tartalmának vizsgálata viszonylag sok publikációval rendelkező terület, hiszen ez egy olyan minősítő paraméter, melynek döntő szerepe van a fogyaszthatóságában. Maximálisan megengedett értéke 40 mg/kg.^{120,187–191} A mézek eltarthatósági idejét, és a tárolási körülmények hatását a HMF-tartalomra kevés publikációban vizsgálták, az elérhető irodalomban magyar kutatók munkája is megtalálható.¹³ Fallico és mtsai.¹¹⁸ megállapították, hogy az olasz mézeken átlagosan 36 hónapnak jelölt

eltarthatóság egyedül a vizsgált gesztenyemézek esetén volt helytálló, míg például a citrus- és eukaliptuszmézeknél a HMF-tartalom átlagosan 3 mg/kg egységgel növekedett havonta. A gesztenyemézek esetén 36, akác és vegyes-virágmézeknél 20, citrus- és eukaliptuszmézeknél pedig 15 hónap maximális fogyaszthatósági időtartamot határoztak meg a HMF-tartalom alapján.¹¹⁸ Fasasi és mtsai. nigériai mézek eltarthatóságát vizsgálták a fizikai-kémiai paramétereken keresztül, mely során a HMF mennyiségét is elemezték és eredményeik alapján kétéves tárolási időt javasolnak.¹⁹² Török kutatók eredményei is alátámasztották, hogy a helytelenül, 20-25°C-nál magasabb hőmérsékleten tárolt mézek HMF-tartalma hamar, akár fél éven belül meghaladhatja a 40 mg/kg-os határértéket.¹⁹³

Czipa és mtsai. 2019-es publikációjukban¹³ a tárolás és feldolgozás hatását elemezték 44 magyarországi akácmézen, melyek között, mint a mézek egyik legfontosabb minősítő paraméterét, a HMF-tartalmat is vizsgálták két éven keresztül. Megállapították, hogy Magyarországon az akácmézek eltarthatóságára javasolt időtartam alatt (két év) a mézek HMF-tartalma jelentősen megnövekedett, viszont még nem közelítette meg az egészségügyi határértéket. Vizsgálták továbbá a melegítés hatását is: 1 óráig tartó 80°C-os melegítés hatására a kiindulási HMF mennyisége több mint harmincszorosára emelkedett. A cukorsziruppal való elegyítés során a mézek HMF-tartalma nem változott jelentősen, míg más paraméterek, mint a pH, a vezetőképesség, a szín és az elemtartalom jelentősen csökkent a hamisított mézmintákban.¹³

Saját eredményeink alapján, a *20-21. ábráról* leolvasható paraméterek szerint akácmézeknél maximum 5, repce- és napraforgómézeknél pedig 1 év az eltarthatósági idő. Általánosításra viszont nem engednek következtetni az eredményeink, mivel a vizsgált minták nagyrészt egy termelőtől közel azonos tárolási körülmények közül érkeztek, a mézfajták HMF-tartalma között mégis jelentős különbséget tapasztaltunk.

Az akác- és szántóföldi eredetű mézek közötti különbségek valószínűleg a fajtajellegre vezethetők vissza, azonban mivel ilyen nagy időintervallumban mézek HMF-tartalmát még nem tanulmányozták, így nincs viszonyítási alapunk. Az akácmézeknél látható tendenciát vártuk más mézfajtáknál is, mivel a HMF-tartalom a mézekben lévő cukrok bomlása során keletkezik, tehát a tárolási idő előrehaladtával növekszik a mennyisége. Szintén hasonló ellentmondás figyelhető meg ezen mézfajták radiokarbon eredményei között is. Míg az akácmézek illeszkedést mutatnak az atmoszférikus bombacsúcsra, így pedig alkalmazhatók lehetnek kormeghatározásra, a többi vizsgált mézfajta (repce, erdei, napraforgó) véletlenszerű irányú eltolódást mutat.^{144,156} Annak felderítése, hogy ezt a jelentős különbséget az egyes fajtamézekben található cukrok, szerves savak, fehérjék, és egyéb összetevők aránya adja-e, vagy esetleg antropogén eredetű okai vannak, további vizsgálatokat igényel, melyek jelenleg is folyamatban vannak.

4.6 Kapilláris elektroforézis alkalmazása mézek elemanalitikai vizsgálatához

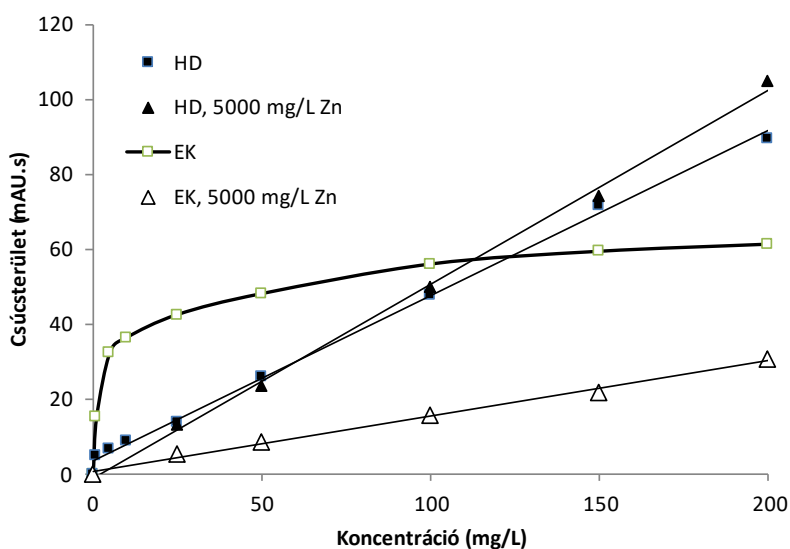
4.6.1 Fémionok meghatározása univerzális belső standard alkalmazásával

Negyedik célkitűzésünknek eleget téve vizsgáltuk a kapilláris elektroforézis adta elektrokinetikus injektálás lehetőségét és az univerzális belső standard alkalmazhatóságát mézmintákban található fémionok elemzésére.

Elektrokinetikus injektálás során a mintakomponensek az elektrooszmózis és elektroforézis hatására kerülnek a kapillárisba, így azon komponensekből nagyobb mennyiség jut be, melyek az elektrooszmotikus áramlással együtt haladnak és nagy az elektroforetikus mozgékonyáguk. Az

injektált mennyiség függ az analit elektroforetikus mozgékonyaságától, így, ha egy mintában megegyező koncentrációban vannak jelen különböző ionok, azok injektált mennyiségei nem fognak megegyezni (*mobility bias*), a nagyobb mozgékonyaságú komponensek esetében egyfajta pozitív diszkrimináció figyelhető meg.¹⁹⁴ Ebből kifolyólag egy minta hidrodinamikus és elektrokinetikus injektálása között lényeges különbségek figyelhetők meg, ami a különböző vezetőképességű mintákban a különböző mozgékonyaságú analitokra kapott csúcsterületekben nyilvánul meg.

A 22. ábra szemlélteti, hogy hidrodinamikus injektálás során a kálium ion csúcsterülete lineárisan változik annak koncentrációjával. Elektrokinetikus injektálásnál viszont egy rövid kezdeti lineáris szakaszon (azaz a nagyon kis vezetőképességű minták esetén) nagy meredekséget (érzékenységet) tapasztalhatunk, ami egy telítési görbe szerű szakasszal folytatódik.



22. ábra Káliumion kalibrációs görbéi elektrokinetikus (EK) és hidrodinamikus (HD) injektálást alkalmazva. A minta mátrix (5000 mg/L $ZnNO_3$) jelre gyakorolt hatása jól látható. Az injektálási paraméterek a HD injektálásnál 50 mbar \times 5 s, EK injektálásnál pedig +5 kV \times 5 sec. A háttélektrolit 0,3 M ecetsav, 0,15 M tejsav, 0,03 M imidazol, pH=3,0. Indirekt UV detektálásnál alkalmazott hullámhosszak: $\lambda=214$ nm (ref.) és $\lambda=580$ nm.

Amennyiben a minta nagy ionerősséggel rendelkezik (5000 mg/L ZnNO₃ mátrix) a kalibráló egyenes meredeksége erősen csökken, viszont a csúcsterület és a koncentráció közötti összefüggés lineárisává válik. Hasonló jelenség volt megfigyelhető anionok vizsgálatakor is.¹³² Mivel a mézek vezetőképessége meglehetősen kicsi (99%-ban töltés nélküli cukrokat és vizet tartalmaz) így az elektrokinetikus injektálás érzékeny meghatározást tesz lehetővé az ionos vegyületekre, viszont ezzel az injektálási módszerrel külső kalibrációt nem alkalmazhatunk.

A kutatócsoportunkban korábban leírt univerzális belső kalibrációt szervesetlen anionok mennyiségi meghatározására használták kis vezetőképességű mintáknál elektrokinetikus injektálást és indirekt UV detektálást alkalmazva. Univerzális belső standardként (IUS) tioszulfát-aniont választva sikeresen meghatározták több, teljesen disszociált anion koncentrációját (c_x), melyek elektroforetikus mozgékonyasága nem tért el nagy mértékben (<10%) a háttér- és ellenion, valamint az IUS ion elektroforetikus mozgékonyaságától. Ebben az esetben a vizsgált ion koncentrációja az alábbi képlettel megadható:

$$c_x = c_{IUS} \frac{A_x}{A_{IUS}} n_{x,B} \quad (4)$$

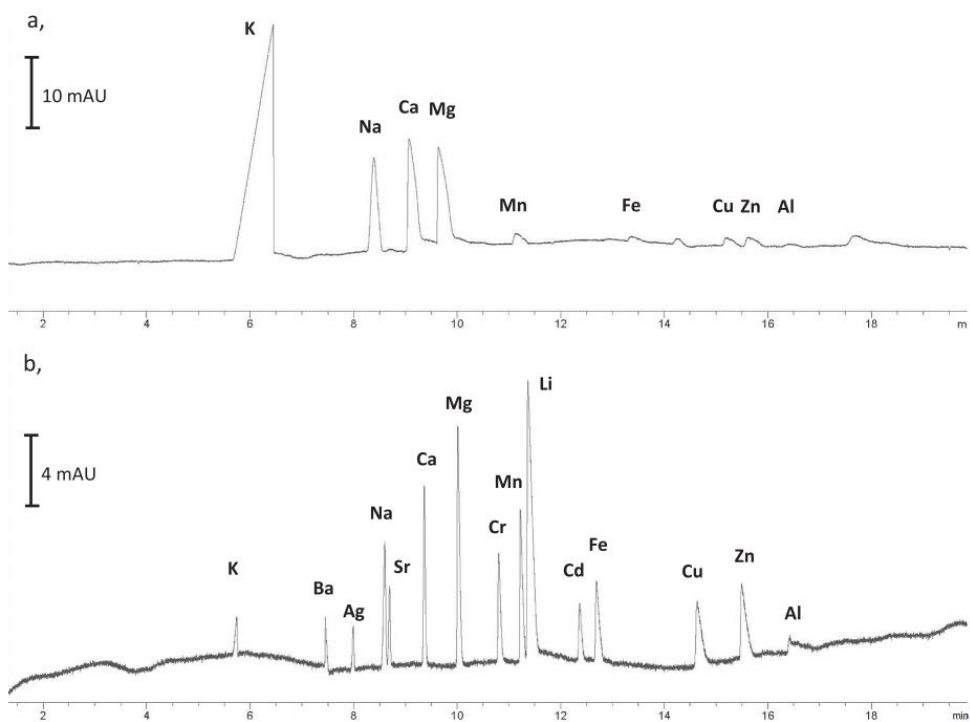
ahol A_x és A^{IUS} a vizsgálandó ion és az univerzális belső standardnak választott ion analitikai válaszjelei (jelterület, vagy jel nagyság), $n_{x,B}$ pedig az analit és a monitoring ion töltésének hányadosa.¹³²

Habár a képlet eddig még csak anionoknál került alkalmazásra, feltételeztük, hogy a mézekben jelen lévő teljesen disszociált kationokra (pl. fémionokra) is alkalmazható. Mivel a mézekben makroelemként jelen lévő kationok elektroforetikus mozgékonyasága kálium, nátrium, kalcium és magnézium ionok esetében 0,076, 0,061, 0,052, 0,055 m²/sV, IUS ionnak a bárium iont (0,066 m²/sV), háttérelitronak pedig imidazolint (0,052 m²/sV) választottuk.

Bár az ecetsav ($0,042 \text{ m}^2/\text{sV}$) és a tejsav ($0,036 \text{ m}^2/\text{sV}$) ellenionként kisebb mobilitású, a fémionok megfelelő elválasztásához szükséges volt az alkalmazásuk.¹²³

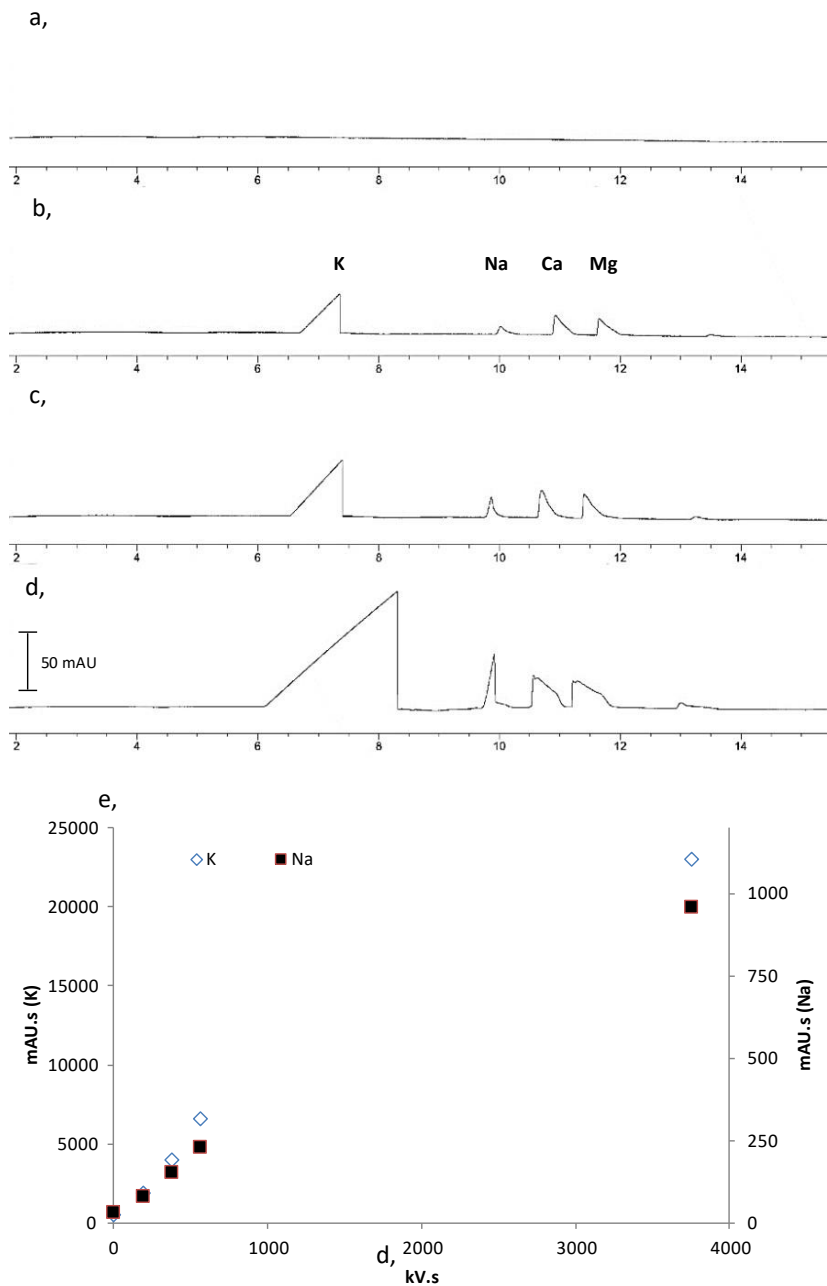
4.6.2 Mézek elektrokinetikus injektálása

A mézeknek, mint hígítatlan, viszkózus mintáknak elválasztástechnikai (akár kromatográfias, akár elektroforetikus) egységbe való közvetlen bejuttatása és elemzése unikális, nincs rá példa az irodalomban. Ennek az lehet az oka, hogy az injektálások általában nyomással történnek, a viszkózus mintákból parányi térfogatok reprodukálható bejuttatása a nagy hidrodinamikai ellenállású (back-pressure) rendszerekbe technikailag nehezen megoldható. Figyelemre méltó, hogy viszonylag nagy jeleket kaptunk a méz hidrodinamikus injektálásánál is, habár az injektálási idő növelésével a jel (azaz vélhetőleg a bejuttatott minta térfogata) nem nőtt. Ebben az esetben azt feltételezzük, hogy a hidrodinamikus injektálásnál jellemzően alkalmazott nyomás (50 mbar) csak elhanyagolható és nem reprodukálható mennyiségű méz kapillárisba préselésére lehet elegendő (egy vékony mézfilm alakul ki a kapilláris bemeneti nyílása körül, ami az elektroforézis kezdetekor beinjektálódhat a térerősség hatására). A mézminták elektrokinetikus injektálása az előző *4.5.1 fejezetben* ismertetett munkánk során alkalmazott paraméterekkel (pl. 5 kV x 5 s) azonban megvalósítható, melyet a *23-a ábra* szemléltet.



23. ábra Hígítatlan mézminta (a) és 10 mg/l koncentrációjú multielemes törzsoldat (b) elektroferogramja. Az injektálási paraméterek: (a) $5\text{ kV} \times 5\text{ s}$, =b) $50\text{ mbar} \times 5\text{ s}$. Az egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 22. ábrán megadottakkal.

Elektrokinetikus injektálás során az analitok jelterületei széles tartományban lineárisan változnak az injektálási paraméterekkel (feszültség, idő), melyet a 24. ábra szemléltet a K és Na ionok példáján keresztül. Habár nagy injektálási feszültséget (vagy időt) alkalmazva a csúcsok jelentősen kiszélesedtek, ezek nem fedtek át, jól integrálhatóak voltak. A nagy injektálási paraméterek alkalmazása az elemzések érzékenységének a jelentős javítását eredményezheti.



24. ábra Vak minta (ioncserélt víz) (a), hígítatlan méz minta (b-d) elektroferogramja. Az injektálás paraméterei $0 \text{ kV} \times 5 \text{ s}$ (b), $+ 7.5 \text{ kV} \times 5 \text{ s}$ (a és c) és $7.5 \text{ kV} \times 50 \text{ s}$ (d). A jelterület és injektálási paraméterek közötti összefüggések (e). A mérési paraméterek megegyeznek a 22. ábrán feltüntetett értékekkel.

A vizsgált ionok K, Na, Ca és Mg elemzési időablakában más, hasonló mozgékonyaságú komponensek (pl. szerves kationok) nem várhatók a mézekben. A CZE elemzéseknél megfelelő reprodukálhatóságot tapasztaltunk, mivel a K, Na, Ca, Mg ionok csúcsterületeinek szórása 0,1 - 2,1 RSD% között volt, melyet részletesen a 7. táblázat ismertet. A kimutatási határok 0,045 - 0,44 mg/kg között alakultak 7,5 kV x 5 s injektálási paraméterek alkalmazásakor.

7. táblázat Kapilláris elektroforetikus módszer kimutatási határ (LoD)

Kation	LoD* (mg/kg)	RSD% (n=3) (csúcsterület)	RSD% (n=3) (migrációs idő)
Al ³⁺	0,059	3,1	0,01
Ca ²⁺	0,045	0,31	0,02
Cu ²⁺	0,01	3,6	0,04
Fe ²⁺	0,048	3,9	0,15
K ⁺	0,44	0,10	0,01
Mg ²⁺	0,078	0,22	0,15
Mn ²⁺	0,01	0,068	0,14
Na ⁺	0,26	2,1	0,04
Zn ²⁺	0,037	3,2	0,03

*A mézekben lévő kationok koncentrációja alapján megadott értékek.

4.6.3 Mézben lévő fémionok mennyiségi meghatározása

Mézmintából elektrokinetikus injektálás és indirekt UV detektálás segítségével több fémiont, - a főbb makroelemek (Ca, K, Mg, Na) mellett még öt mikroelemet (Al, Cu, Fe, Mn, Zn) sikerült azonosítanunk, amit a 23-a ábra szemléltet. Mivel a hidrodinamikus injektáláshoz a minták jelentős hígítására lett volna szükség, feltételezhető, hogy a nyomnyi (<ppm) mennyiségben jelen

lévő fémionok detektálása nem valósulhatott volna meg. Az elektrokinetikus injektálásakor univerzális belső standard módszert alkalmaztuk a mézben lévő fémionok mennyiségi meghatározására. Univerzális belső standardként báriumiont választottunk, mely elektroforetikus mozgékonyága hasonló a meghatározni kívánt makroelemekéhez, viszont a mézben nincs jelen. A legpontosabb meghatározás azoknál az ionoknál várható, amelyek mobilitása a legközelebb áll a Ba-ion mobilitáshoz. Mivel a báriumion elektroforetikus mozgékonyága nagyban eltér az elektroferogramon később megjelenő mikrokomponensekétől, így ezek mennyiségi meghatározása már nagyobb hibával terhelt (egy másik IUS alkalmazása (pl. Cd) lehet szükséges).

A 8. táblázat a CE univerzális belső standard technikával meghatározott fémion koncentrációkat és az ennek ellenőrzésére szolgáló ICP-OES módszer által kapott eredményeket tartalmazza. Az értékek azon elemek esetében jó egyezést mutatnak, melyek elektroforetikus mozgékonyága közel esik a választott IUS mozgékonyágához (Na, Ca).

8. táblázat Mézminta fémtartalma CE közvetlen EK injektálással IUS módszer által meghatározva és ICP-OES módszerrel roncsolást követően előkészített mintából mérve (külső, összehasonlító kalibrációt alkalmazva).

	CE	ICP-OES	
	mM		eltérés %
K	3.91	5.43	-28.0
Na	0.18	0.17	5.9
Ca	0.55	0.55	0.0
Mg	0.39	0.32	21.9

A két technika összehasonlításánál fontos megjegyezni, hogy a kapilláris elektroforetikus vizsgálat során csak a teljesen disszociált kationok detektálására van lehetőség. Így például azon fémek, melyek valamilyen

kötésben vannak, például szerves vegyületekhez kapcsolódnak az IUS módszerrel nem meghatározhatóak, míg az ICP-OES módszerrel a roncsolást követően a mintában lévő fémeket kémiai formájuktól függetlenül tudjuk detektálni. E vizsgálataink jelentősége az volt, hogy elsőként elemeztünk mézeket hígítás nélkül, kihasználva a kapilláris elektroforézis adta elektrokinetikus injektálás és indirekt UV detektálás lehetőségét és próbáltunk megoldást találni a mennyiségi analízis megvalósíthatóságára.

5. Összefoglalás

A mézek a környezet kiváló indikátorai, vizsgálatuk környezetvédelmi és élelmiszerbiztonsági szempontból is kiemelt jelentőségű. Összetételüket befolyásolja a méhlegelő minősége, a földrajzi elhelyezkedése, a nektáradó növényfaj, az éghajlati adottságok és a meteorológiai jellemzők, valamint a kezelési és tárolási körülmények. Kutatásunkban méhészeti termékek környezetanalitikai elemzésével foglalkoztunk és arra kerestük a választ, hogy a hazai termelői mézek milyen feltételekkel alkalmazhatóak a nektáradó területek állapotának becslésére.

Munkánk során 1959-2020 közötti időintervallumot lefedő, közel 250 db hazai termelői mézminta vizsgálatát végeztük el. Elsőként egy költséghatékony, rutinanalízis számára is könnyen adaptálható mintaelőkészítési és mérési módszert optimalizáltunk a mézek elemtartalmának meghatározására MP-AES készülékre. A fejlesztett módszert CRM hiányában belső standard technikával ellenőriztük a rutinanalízisben elterjedt ICP-OES készülékkel összehasonlításban. Az eredmények között jó egyezést találtunk, így kijelenthető, hogy az MP-AES technika is biztonságosan alkalmazható mézek és méhészeti termékek elemanalitikai vizsgálatára.

A kidolgozott módszerrel 187 db „*jelenkori*” mézminta elemzését végeztük el, melynek során 19 elem (Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr és Zn) mennyiségi viszonyait vizsgáltuk. Az elemanalízis eredményeit statisztikai módszerekkel (ANOVA, CDA) is értékeltük, mely segítségével megállapítottuk, hogy a vizsgált elemek mennyisége inkább fajspecifikus jelleget mutat, melyet más kutatócsoportok által kapott eredmények is megerősítenek. Kanonikus diszkriminancia analízist végezve a mézekben a vizsgált 11 fajtából öt faj szeparációját figyeltük meg. A gesztenyemézek különültek el szignifikánsan a többi mézfajtától, melyet indokolhat az is, hogy ezek a mézek rendelkeztek a legnagyobb

elemtartalommal az általunk vizsgált szerves komponensek tekintetében. Toxikus elemeket nem találtunk egészségügyi határérték felett a vizsgált mintákban.

Tanulmányoztuk a mézek alkalmazhatóságát hosszabb időperiódusra vonatkozó változások indikálására. Egy 1959-2020 közötti időintervallumot átfogó, 65 mintát tartalmazó unikális mézgyűjteményt vizsgáltunk, mely több nektáradó növényfajt és területet fed le Magyarország tekintetében. Legnagyobb számban akácmézek álltak rendelkezésre. Elemzésünkkel megállapítottuk, hogy a vizsgált szerves elemek koncentrációja korrelál a májusi csapadékösszeggel, mely valószínűleg az akác vegetációs periódusához és a május végi akácvirágzáshoz köthető. A tanulmányozott elemek közül a bór mennyisége növekvő tendenciát mutat az újabb mintákban a régebbi mintákhoz képest. Ezt a jelenséget magyarázhatja a talajadottságok változása, illetve a bórtartalmú növényvédőszer, lombtrágyák alkalmazása is a mezőgazdaságban. Mind az akácmézeknél, mind pedig a napraforgómézeknél az ólom mennyisége csökkenő tendenciát mutat az évek előrehaladtával. Kutatásunk „rég” mézek vizsgálatában egyedinek számít: munkánk során megállapítottuk, hogy a mézek nem csak a jelenkor környezeti állapotának indikátorai, hanem régebbi időkre vonatkozó információt is őriznek, így alkalmazhatók a nektáradó területen végbement természetes és antropogén folyamatok feltérképezésére.

Doktori kutatásom következő célkitűzésének eleget téve elemeztük a mézek eltarthatóságát a HMF-tartalom vizsgálatán keresztül. Az elmúlt 60 évből származó mintasor lehetőséget nyújtott arra, hogy elsőként tanulmányozzunk ilyen nagy időintervallumban a kezelési és tárolási szokások hatását a fogyaszthatóságra nézve. A HMF-tartalom elemzéséhez a rendelkezésre álló kis mintamennyiség miatt a White-féle módszer optimalizálását végeztük el, majd e szerint vizsgáltuk a „rég” mézeket.

Akácmezék tekintetében a minták HMF-tartalma a tárolási idő függvényében szinte lineárisan nő, az egészségügyi határértéket (40 mg/kg) hozzávetőlegesen 5 év alatt érték el a mézek. Repce- és napraforgóméz esetén az összefüggés a tárolási idő és a HMF-tartalom között kevésbé mutatja az akácmezéknél tapasztalt tendenciát, mindemellett ezek a mézek az egészségügyi határértéket (40 mg/kg) is hamarabb, 1-2 év tárolási idő után elérték. Így a mézminták eltarthatósága és fogyaszthatósága a saját eredményeink szerint a HMF-tartalom alapján akácmezéknél megközelítőleg 5 év, repce- és napraforgómézéknél pedig 1 év.

Munkánk során vizsgáltuk mézek közvetlen elemzésének (injektálásának) lehetőségét kapilláris elektroforetikus technikával. A méz, mint nagy viszkozitású minta kiváló alapanyagot nyújt az elektrokinetikus injektálás előnyeinek kihasználására, mely során a mintakomponensek elektroforetikus vándorlás útján jutnak be a kapillárisba. Elektrokinetikus injektálás során külső kalibrációs módszer nem alkalmazható, így a mézekben lévő kationok mennyiségi meghatározásához egy korábban kifejlesztett, univerzális belső standard (IUS) módszert használtunk, Ba belső standardot alkalmazva. Munkánk eredményeképpen sikeresen módszert fejlesztettünk hígítatlan, viszkózus mézmintákból történő kationok (Ca, K, Mg, Na) meghatározására. A CE mérésekkel kapott eredmények jó egyezést mutattak a mézminta ICP-OES módszerrel megállapított elemtartalmával.

6. Summary

Honey is an import-export product of great commercial value, with numerous health benefits and medicinal importance due to the mineral, enzyme, protein and vitamin content. The quality and properties of honeys depends greatly on the geographical and botanical origin, thus honey can be considered as a quality indicator of the pollen producing region. The agricultural and industrial emission of pollutants influences the composition of the pollen grains and nectar, therefore the final bee products. Thus, honeys can be considered as biomarkers in specific environmental assessments.

In our work we collected nearly 250 honey samples from Hungary, covering a wide range of species and time intervall (1959-2020) thus this study is the most detailed one available from this particular region characterizing honeys with respect to mineral contents and HMF-concentration.

Our first aim was to carry out a comparative analysis of Hungarian honeys from different areas and plants by the application of a cost-effective microwave plasma atomic emission (MP-AES) technique. Since there are no available Certified Reference Material (CRM) for honey samples due to the complex sample matrix, spike technique was used to validate the sample pre-treatment and MP-AES analysis. With the optimized method we measured 187 honey samples from the year 2016, including 11 different types of honey. The concentration of 19 elements (Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn Na, Ni, Pb, Sr and Zn) were determined in the samples. Experimental data were evaluated by statistical analysis (ANOVA, CDA). The results of Canonical Discriminant Analysis (CDA) indicated that considering the botanical origin the differentiation of five honey types was observed among the collected species. It was concluded that the botanical aspects have a higher effect compared to the geological ones on the elemental composition of the studied honey samples in Hungary. No toxic metals were found above the

health limit. Potassium was present in the samples in the highest concentration and the outstanding overall concentration of the measured of chestnut honey was observed.

With unique sample series of 65 honey samples dated from 1959 to 2020, which covers several nectar producing plant species and areas in Hungary, we had the opportunity to study the applicability of honeys for the indication of environmental changes over a longer period of time. We found that the elemental composition of acacia honey corellates with the amount of May rainfall. It is probably related to the vegetation period of acacia plants, since the blooming time in Hungary is the end of May, early June. Among the examined elements, the amount of boron shows an increasing trend over the years. This phenomena can be explained by the change of soil properties and the use of boron-containing pesticides and fertilizers in agriculture. For both the studied acacia and sunflower honeys, the amount of lead shows a decreasing trend over the years. The difference in the elemental composition according to the collection time of honey samples from the same location and species shows that the inorganic environmental factors of natural and anthropogenic sources are preserved in bee products and thus honeys can indicate the soil properties, airborne pollution and other type of contamination of older times. We have found that honey samples can be used for long time-scale indicators of environmental change from both natural and anthropogenic origin.

Honey is thought to be the one of the handful of food sources that has indefinite shelf life which statement is challenged in this work by analysing the 5-hydroxymethylfurfural (HMF) content of a unique sample series of old aparian products. A series of samples from the last 60 years provided an opportunity to be the first to study the effect of handling and storage habits on consumability in this large time interval. The determination of the HMF

content of the honey samples was based on the spectrophotometric method after White. The original practice was adapted to the limited amount of the unique, old samples available. By following our guidelines, one can reliably perform the analysis of one tenth of the weight formerly recommended by White. It is also highlighted that the concentration of the bisulfite reagent plays an important role in determining the HMF content. For acacia honeys, the HMF content of the samples increases almost linearly as a function of storage time, reaching the health limit (40 mg /kg) in approximately 5 years. In the case of rape and sunflower honeys, the correlation between storage time and HMF content shows less of the trend observed for acacia honeys, however, these honeys also reached the health limit earlier: during a storage period of 1-2 years. Thus, based on our own results, the shelf life of honey samples are approximately 5 years for acacia honeys and 1 year for rape and sunflower honeys.

With capillary electrophoresis for the first time we analyzed honey as a highly viscous sample without any sample pretreatment (dilution) utilizing its unique features of electrokinetic injection and indirect UV detection. 9 metal ions in honey could be separated and detected. Owing to the relatively low conductivity (due to the low ionic strength) of honey, excellent detection sensitivity can be achieved using electrokinetic injection. In the case of the electrokinetic injection of honey, external calibration can not be applied, for the quantitative determination of metal cations, the applicability of the internal universal calibration was studied. It was found that in cases (Na, Ca) where the mobilities of cations did not differ from the mobilities of the monitoring ion and IUS by more than 10%, the obtained results agreed well with the data measured with ICP-OES - which is a method expected to provide the most accurate elemental analysis of honey. In order to achieve accurate quantitative

determination for other cations, more, properly selected IUSs should be spiked and applied.

7. Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Gáspár Attilának, aki lehetőséget adott doktori kutatásaim elvégzésére és munkámat értékes szakmai tanácsokkal és iránymutatással segítette.

Köszönet illeti Dr. Baranyai Edinát, a Környezetanalitikai Kutatócsoport vezetőjét feltétlen bizalmáért és töretlen támogatásáért. Hálás vagyok, hogy bevezetett a környezetanalitikai kutatás világába és megmutatta a kutatói életpálya szépségeit, példamutató kutatói hozzáállással segítette pályafutásomat.

Szeretném megköszönni a Környezetanalitikai Kutatócsoport egykori és jelenlegi tagjainak a mindig vidám és inspiráló légkört a laborban. Hálás köszönetem Vári Judit vegyésztechnikusnak a labormunkában nyújtott segítségéért. Köszönettel tartozom Ragyák Ágota PhD. hallgatónak a mindennapi munkában nyújtott lelkes segítségéért. Köszönöm Kis Henriettának, Fige Hajnalkának, Dr. Herman Petrának és Dr. Tóth Csillának a pozitív, baráti légkörben eltöltött hallgatói éveket.

Hálás köszönet illet minden egykori és jelenlegi szakdolgozót, aki munkájával segítette a kutatásunk előrehaladását: Fábriné Gajdos Zitát, Burik Petrát, Czeller Csabát, Tóth Viktóriát, Zámberi Marcellt, Hadnagy Laurát, Hódi Fruzsínát, Szigeti Viktóriát, Blay Agilit, Sun Xitsut és Nassar Almonthert.

Kiemelt köszönettel tartozom Varga Tamás PhD. hallgatónak és Dr. Molnár Mihálynak, illetve az ATOMKI IKER Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium munkatársainak a közös munkáért és a radiokarbon mérésekben nyújtott segítségért.

Köszönettel tartozom Pokoraczkíné Dr. András Melindának, akihez CE mérésekkel kapcsolatos kérdéseimmel mindig fordulhattam. Szintén

köszönöm a Mikrofluidikai Kutatócsoport tagjainak a munkám során nyújtott segítséget.

Köszönöm Dr. Bellér Gábornak a HMF-tartalom meghatározásban nyújtott segítségét és ötleteit. Köszönöm a Debreceni Egyetem Műszaki Kar Környezetmérnöki Tanszékének, hogy lehetőséget biztosítottak a HMF mérések elvégzéséhez.

Köszönet illeti Nagyné Dombi Gizellát, tanszéki irodavezetőt, hogy az adminisztratív ügyekben mindig bizalommal fordulhattam hozzá.

Köszönettel tartozom a Novo-Lab Kft munkatársainak, Vincze-Huszár Gergő ügyvezető igazgatónak hasznos tanácsaiért és szakmai segítségéért. Köszönöm Harangi Sándor applikációs specialistának, hogy megismertette velem az atomspektrometriában alkalmazott készülékeket, és mindig segítségemre volt ügyes bajos kérdéseimben.

Hálával tartozom Brandusené Radvánszky Katalinnak és Fekete Attilának, akik vállalati szakértőként segítettek a Kooperatív Doktori Programban való részvételemet és szakmai fejlődésemet.

Hálásan köszönöm a családomnak, hogy elindítottak ezen az úton és lehetőséget adtak tanulmányaim elvégzésére. Legnagyobb köszönettel a legkitartóbb támogatómnak, a férjemnek tartozom, aki mindig mellettem állt a türelmével, szeretetével és biztatásával.

Végül, de nem utolsó sorban, köszönöm a magyarországi és külföldi méhészeknek, hogy bizalommal fordultak felém, és mintákat szolgáltatottak a kutatáshoz. Köszönöm Éger Györgynek, aki szakmai hozzáértésével segítette kutatásunkat és a mintabeszerezést. Köszönöm Marton István különleges gyűjteményét, melyet felajánlott a tudomány oltárán. Nélkülük ez a munka nem valósulhatott volna meg.

Köszönöm a CEEPUS és Campus Mundi programoknak, hogy többször is lehetővé tették a külföldi konferenciákon és tanulmányutakon való részvételt.

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Doktori kutatásomat az Innovációs és Technológiai Minisztérium Program ÚNKP -20-II-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozta.

A kutatás az Innovációs és Technológiai Minisztérium KDP-2020 kódszámú Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

8. Irodalomjegyzék

1. Przyby, P., Wilczyńska, A.: „Honey as an environmental marker.” *Food Chemistry* **74**, 289–291 (2001).
2. Rashed, M. N., El-Haty, M. T. A., Mohamed, S. M.: „Bee honey as environmental indicator for pollution with heavy metals.” *Toxicological and Environmental Chemistry* **91**, 389–403 (2009).
3. Chua, L. S., Abdul-Rahaman, N. L., Sarmidi, M. R., Aziz, R.: „Multi-elemental composition and physical properties of honey samples from Malaysia.” *Food Chemistry* **135**, 880–887 (2012).
4. Smith, K. E., Weis, D., Chauvel, C., Moulin, S.: „Honey maps the Pb fallout from the 2019 fire at Notre-Dame Cathedral, Paris: a geochemical perspective.” *Environmental Science & Technology Letters* **7**, 753–759 (2020).
5. Conti, M. E., Botrè, F.: „Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination.” *Environmental Monitoring and Assessment* **69**, 267–282 (2001).
6. Gutiérrez, M., Molero, R., Gaju, M., van der Steen, J., Porrini, C., Ruiz, J. A.: „Assessing heavy metal pollution by biomonitoring honeybee nectar in Córdoba (Spain).” *Environmental Science and Pollution Research* **27**, 10436–10448 (2020).
7. Bazeyad, A. Y., Al-Sarar, A. S., Rushdi, A. I., Hassanin, A. S., Abobakr, Y.: „Levels of heavy metals in a multifloral Saudi honey.” *Environmental Science and Pollution Research* **26**, 3946–3953 (2019).
8. Kalbande, D. M., Dhadse, S. N., Chaudhari, P. R., Wate, S. R.: „Biomonitoring of heavy metals by pollen in urban environment.” *Environmental Monitoring and Assessment* **138**, 233–238 (2008).
9. Fakhimzadeh, K., Lodenius, M.: „Heavy metals in Finnish honey, pollen and honey bees.” *Apiacta* **35**, 85–95 (2000).
10. Erbilir, F., Erdoğrul, Ö.: „Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş city, Turkey.” *Environmental Monitoring and Assessment* **109**, 181–187 (2005).
11. Ajtony, Z., Bencs, L., Haraszi, R., Szigeti, J., Szoboszlai, N.: „Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry.” *Talanta* **71**, 683–690 (2007).

12. Czipa, N., Andrási, D., Kovács, B.: „Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys.” *Food Chemistry* **175**, 536–542 (2015).
13. Czipa, N., Phillips, C. J. C., Kovács, B.: „Composition of acacia honeys following processing, storage and adulteration.” *Journal of Food Science and Technology* **56**, 1245–1255 (2019).
14. Maione, C., Barbosa, F., Barbosa, R. M.: „Predicting the botanical and geographical origin of honey with multivariate data analysis and machine learning techniques: A review.” *Computers and Electronics in Agriculture* **157**, 436–446 (2019).
15. Magdas, D. A., Guyon, F., Puscas, R., Vigouroux, A., Gaillard, L. Dehelean, A., Feher, I., Cristea G.: „Applications of emerging stable isotopes and elemental markers for geographical and varietal recognition of Romanian and French honeys.” *Food Chemistry* **334**, (2021).
16. Forte, G., D’Ilio, S., Caroli, S.: „Honey as a candidate reference material for trace elements.” *Journal of AOAC International* **84**, 1972–1975 (2001).
17. Zappa, G., Depero, L. E., Borgese, L., Giordano, R. & Zoani, C.: „Feasibility study for the development of a honey-reference material.” *16th International Congress of Metrology*, Paris, France, October 7-10, 2013
18. Caroli, S., Forte, G., Alessandrelli, M., Cresti, R., Spagnoli, M., D’Ilio, S., Pauwels, J., Kramer, G.: „A pilot study for the production of a certified reference material for trace elements in honey.” *Microchemical Journal* **67**, 227–233 (2000).
19. Foster, N. R., Gilianders, B. M., Jones, A. R., Young J. M., Waycott, M.: „A muddy time capsule: using sediment environmental DNA for the long-term monitoring of coastal vegetated ecosystems.” *Marine and Freshwater Research* **71**, 869–876 (2020).
20. Cook, G. T., Dunbar, E., Tripney, B. G., Fabel, D.: „Using carbon isotopes to fight the rise in fraudulent whisky.” *Radiocarbon* **62**, 51–62 (2020).
21. Cunningham, M., Tran, L., McKee, C., Ortega Polo, P. Newman, T., Lansing, L., Griffiths, J., Biodeau, G., Rott, M., Guarna, M.: „Honey

- bees as biomonitors of environmental contaminants, pathogens, and climate change.” *Ecological Indicators* **134**, 108457 (2022).
22. Markert, B. & Wünschmann, S.: „Bioindicators and biomonitors: use of organisms to observe the influence of chemicals on the environment.” *Organic Xenobiotics and Plants* **8**, 217–236 (2011).
23. McGeoch, M. A.: „The selection, testing and application of terrestrial insects as bioindicators.” *Biological Reviews* **73**, 181–201 (1998).
24. Burger, J.: „Bioindicators: a review of their use in the environmental literature 1970–2005.” *Environmental Bioindicators* **1**, 136–144 (2006).
25. Gillis, P. L., Diener, L. C., Reynoldson, T. B., Dixon, D. G.: „Cadmium-induced production of a metallothioneinlike protein in *Tubifex tubifex* (*Oligochaeta*) and *Chironomus riparius* (*Diptera*): correlation with reproduction and growth.” *Environmental Toxicology and Chemistry* **21**, 1836–1844 (2002).
26. Werner, I., Broeg K., Cain, D., Wallace W., Hornberger, M., Hinton, D., Luoma, S.: „Biomarkers of heavy metal effects in two species of caddisfly larvae from clark fork river, Montana: stress proteins (HSP70) and lysosomal membrane integrity.” *Clark Fork Symposium Archives* (2000).
27. Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., Jiang, G.: „Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem.” *Analytica Chimica Acta* **606**, 135–150 (2008).
28. Awrahman, Z. A., Rainbow, P. S., Smith, B. D., Khan, F. R., Fialkowski, W.: „*Caddisflies Hydropsyche spp.* as biomonitors of trace metal bioavailability thresholds causing disturbance in freshwater stream benthic communities.” *Environmental Pollution* **216**, 793–805 (2016).
29. Parmar, T. K., Rawtani, D., Agrawal, Y. K.: „Bioindicators: the natural indicator of environmental pollution.” *Frontiers in Life Science* **9**, 110–118 (2016).
30. Simon, E., Tóthmérés B., Kis, O., Jakab, T., Szalay, P., Vincze, A., Baranyai, E., Harangi, S., Miskolczi, M., Dévai, G.: „Environmental-friendly contamination assessment of habitats based on the trace element content of dragonfly exuviae.” *Water* **11**, 2200 (2019).

31. Simon, E., Puky, M., Braun, M., Tóthmérész, B.: „Assessment of the effects of urbanization on trace elements of toe bones.” *Environmental Monitoring and Assessment* **184**, 5749–5754 (2012).
32. Amadi, C. N., Frazzoli, C., Orisakwe, O. E.: „Sentinel species for biomonitoring and biosurveillance of environmental heavy metals in Nigeria.” *Journal of Environmental Science and Health* **38**, 21–60 (2020).
33. Parikh, G., Rawtani, D., Khatri, N.: „Insects as an indicator for environmental pollution.” *Environmental Claims Journal* **33**, 161–181 (2020).
34. An, J. S., Choi, S. W.: „Butterflies as an indicator group of riparian ecosystem assessment.” *Journal of Asia-Pacific Entomology* **24**, 195–200 (2021).
35. Sharma, M., Sharma, N.: „Suitability of butterflies as indicators of ecosystem condition: a comparison of butterfly diversity across four habitats in Gir Wildlife Sanctuary screening, identification and preparation of a comprehensive check-list of the *Lepidopteron* fauna of Sasan Gir National Park of Gujarat state.” *International Journal of Advanced Research in Biological Sciences* **4**, 43–53 (2017).
36. Baranyai E.: „Városi Porszenyezés becslésének lehetőségei környezetanalitikai módszerekkel.” *Egyetemi doktori (PhD) értekezés*, Debreceni Egyetem, Debrecen (2015).
37. Codex Alimentarius Hungaricus, Magyar Élelmiszerkönyv (2013).
38. Klatt, B. K., Holzschuch, A., Westpal, C., Clough, Y., Smit, I., Pawelzik, E., Tschardt T.: „Bee pollination improves crop quality, shelf life and commercial value.” *Proceedings of the Royal Society* **281**, 20132440 (2013).
39. Crane, E.: „Bees, honey and pollen as indicators of metals in the environment.” *Bee World* **65**, 47-49 (1984).
40. Smith, K. E., Weis, D., Amini, M., Shel, A., Lai V., Gordon K.: „Honey as a biomonitor for a changing world.” *Nature Sustainability* **2**, 223–232 (2019).
41. Zhou, X., Taylor, M. P., Davies, P. J., Prasad, S.: „Identifying sources of environmental contamination in European honey bees (*Apis mellifera*) using trace elements and lead isotopic compositions.” *Environmental Science & Technology* **52**, 991–1001 (2018).

42. Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Picó, Y.: „Occurrence of pesticide residues in Spanish beeswax.” *Science of the Total Environment* **605–606**, 745–754 (2017).
43. Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Picó, Y.: „Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: assessing beehive exposure.” *Environmental Pollution* **241**, 106–114 (2018).
44. Posta, J.: „Atomabszorpciós Spektrometria.” Oktatási Segédanyag, Debreceni Egyetem, Debrecen (2006).
45. Záray, G., Mihucz, V.: „Az elemanalitika korszerű módszerei.” Akadémiai Kiadó (2019).
46. Braun, M.: „ICP optikai emissziós spektrometria” Oktatási Segédanyag, Debreceni Egyetem, Debrecen (2007).
47. Galbács, G., Ilisz, I., Felinger, A., Csóka, B.: „Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatáshoz.” Oktatási Segédanyag, Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem, Digitális Tankönyvtár (2013).
48. Baranyai E.: „Mikrohullámú Plazma Optikai Emissziós Spektrometria (MP-AES)” Oktatási segédanyag, Debreceni Egyetem, Debrecen (2013).
49. Hammer, M. R.: „A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **63**, 456–464 (2008).
50. Li, W., Simmons, P., Shrader, D., Herrman, T. J., Dai, S. Y.: „Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer.” *Talanta* **112**, 43–48 (2013).
51. Sreenivasulu, V., Kumar, N., Dharmendra, V., Asif, M., Balaram, V., Zhengxu, H., Zhen, Z.: „Determination of boron, phosphorus, and molybdenum content in biosludge samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES).” *Applied Sciences* **7**, 264 (2017).
52. Nelson, J., Gilleland G., Poirier L., Leong, D., Hajdu, P., Lopez-Linares, F.: „Elemental analysis of crude oils using microwave plasma atomic emission spectroscopy.” *Energy and Fuels* **29**, 5587–5594 (2015).

53. Tóth, C. N., Baranyai, E., Csípó, I., Tarr, T., Zeher, M., Posta, J., Fábíán, I.: „Elemental analysis of whole and protein separated blood serum of patients with systemic lupus erythematosus and Sjögren’s syndrome.” *Biological Trace Element Research* **179**, 14–22 (2017).
54. Donati, G. L., Amais, R. S., Schiavo, D., Nóbrega, J. A.: „Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry.” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **28**, 755–759 (2013).
55. Simon, E., Harangi, S., Baranyai, E., Fábíán, I., Tóthmérész, B.: „Influence of past industry and urbanization on elemental concentrations in deposited dust and tree leaf tissue.” *Urban Forestry & Urban Greening* **20**, 12–19 (2016).
56. Tózsér, D., Harangi, S., Baranyai, E., Lakatos, G., Fülöp, Z., Tóthmérész, B., Simon, E.: „Phytoextraction with *Salix viminalis* in a moderately to strongly contaminated area.” *Environmental Science and Pollution Research* **25**, 3275–3290 (2018).
57. Balogh, Z., Harangi, S., Gyulai, I., Braun, M., Hubay, K., Tóthmérész, B., Simon, E.: „Exploring river pollution based on sediment analysis in the Upper Tisza region (Hungary).” *Environmental Science and Pollution Research* **24**, 4851–4859 (2017).
58. Amais, R. S., Donati, G. L., Schiavo, D., Nóbrega, J. A.: „A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry.” *Microchemical Journal* **106**, 318–322 (2013).
59. Barrientos, E. Y., Wrobel, K., Torres Guzman, J. C., Corrales Escobosa, A. R., Wrobel, K.: „Determination of SeMet and Se (IV) in biofortified yeast by ion-pair reversed phase liquid chromatography-hydride generation-microwave induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry (HPLC-HG-MP-AES).” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **31**, 203–211 (2015).
60. Kamala, C. T., Balaram, V., Dharmendra, V., Subramanyam, K. S. V., Krishnaiah, A.: „Application of microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) for environmental monitoring of industrially contaminated sites in Hyderabad City.” *Environmental Monitoring and Assessment* **186**, 7097–7113 (2014).

61. Balaram, V., Roy, P.: „Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES): a new analytical tool for geochemical studies.” *Atomic Spectroscopy* **35**, 65-78 (2014).
62. Lovei, M.: „Phasing out lead from gasoline: worldwide experiences and policy implications.” *World Bank Technical Paper* **397** Washington DC (1997).
63. Wu, F., Zhao, H., Sun, J., Guo, J., Wu, L., Xue, X., Cao, W.: „ICP-MS-based ionomics method for discriminating the geographical origin of honey of *Apis cerana Fabricius*.” *Food Chemistry* **354**, 129568 (2021).
64. Fodor, P., Molnar, E.: „Honey as an environmental indicator: effect of sample preparation on trace element determination by ICP-AES.” *Mikrochimica Acta* **112**, 113–118 (1993).
65. Yücel, Y., Sultanoglu, P.: „Characterization of Hatay honeys according to their multi-element analysis using ICP-OES combined with chemometrics.” *Food Chemistry* **140**, 231–237 (2013).
66. Leme, A. B. P., Bianchi, S. R., Carneiro, R. L. & Nogueira, A. R.: „Optimization of sample preparation in the determination of minerals and trace elements in honey by ICP-MS.” *Food Analytical Methods* **7**, 1009–1015 (2014).
67. Wetwitayaklung, P., Wangwattana, B., Narakornwit, W.: „Determination of trace-elements and toxic heavy minerals in Thai longan, litchi and Siam weed honeys using ICP-MS.” *International Food Research Journal* **25**, 1464-1473 (2018).
68. Sajtos, Z., Herman, P., Harangi, S., Baranyai, E.: „Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method.” *Microchemical Journal* **149**, 103968 (2019).
69. Malhat, F., Kasiotis, K., Hassain, K. S., Shokr, S. A.: „An MIP-AES study of heavy metals in Egyptian honey: toxicity assessment and potential health hazards to consumers.” *Journal of Elementology* **24**, 473-488 (2019).
70. Machado De-Melo, A. A., Almeida-Muradian, L. B. de, Sancho, M. T., Pascual-Maté, A.: „Composition and properties of *Apis mellifera* honey: a review.” *Journal of Apicultural Research* **57**, 5–37 (2017).
71. M. Camina, J., G. Pellerano, R., J. Marchevsky, E.: „Geographical and botanical classification of honeys and apicultural products by

- chemometric methods. A Review.” *Current Analytical Chemistry* **8**, 408–425 (2012).
72. Rashed, M. N., Soltan, M. E.: „Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys.” *Journal of Food Composition and Analysis* **17**, 725–735 (2004).
73. di Bella, G., Lo Turco, V., Potorti, A., Bua, G., Fede, M., Dugo, G.: „Geographical discrimination of Italian honey by multi-element analysis with a chemometric approach.” *Journal of Food Composition and Analysis* **44**, 25–35 (2015).
74. Pisani, A., Protano, G., Riccobono, F.: „Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy).” *Food Chemistry* **107**, 1553–1560 (2008).
75. Pohl, P. Bielawska-Pohl, A., Dzimitrowicz, A., Jamroz, P., Welna, M., Lesniewicz, A., Szymczycha-Madeja, A.: „Recent achievements in element analysis of bee honeys by atomic and mass spectrometry methods.” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **93**, 67–77 (2017).
76. Ciaralli, L., Turco, A., Ciprotti, M., Colabucci, A., Di Gregorio, M., Sorbo, A.: „Honey as a material for proficiency testing.” *Accreditation and Quality Assurance* **5**, 359–365 (2015).
77. Iuliana, B., Cecilia, G.: „Chemical contamination of bee honey – identifying sensor of the environment pollution.” *Journal of Central European Agriculture* **6**, 467–470 (2005).
78. Fernández-Torres, R. Pérez-Bernal, J. L., Bello-López, M. Á., Callejón-Mochón, M., Jiménez-Sánchez, J. C., Guiraúm-Pérez, A.: „Mineral content and botanical origin of Spanish honeys.” *Talanta* **65**, 686–691 (2005).
79. Bogdanov, S., Haldimann, M., Luginbühl, W., Gallmann, P.: „Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects.” *Journal of Apicultural Research* **46**, 269–275 (2007).
80. Persano Oddo, L., Bogdanov, S.: „Determination of honey botanical origin: problems and issues.” *Apidologie* **35**, 2–3 (2004).
81. Karabagias, I. K., Badeka, A. V., Kontakos, S., Karabournioti, S., Kontominas, M. G.: „Botanical discrimination of Greek unifloral honeys with physico-chemical and chemometric analyses.” *Food Chemistry* **165**, 181–190 (2014).

82. Anklam, E.: „A review of analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey.” *Food Chemistry* **63**, 549–562 (1998).
83. Devillers, J., Doré, J., Marengo M., Poirier-Ducéne, F., Galand, N., Viel, C.: „Chemometrical analysis of 18 metallic and nonmetallic elements found in honeys sold in France.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 5998–6007 (2002).
84. Alqarni, A. S., Owayss, A. A., Mahmoud, A. A. & Hannan, M. A.: „Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia.” *Journal of Saudi Chemical Society* **18**, 618–625 (2014).
85. Hernández, O. M., Fraga, J. M. G., Jiménez, A. I., Jiménez, F., Arias, J. J.: „Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry.” *Food Chemistry* **93**, 449–458 (2005).
86. Karabagias, I. K., Louppis, A. P., Kontakos, S., Papastephanou, C., Kontominas, M. G.: „Characterization and geographical discrimination of Greek pine and thyme honeys based on their mineral content, using chemometrics.” *European Food Research and Technology* **243**, 101–113 (2017).
87. Kadri, S. M., Zaluski, R., Orsi, de Oliviera, R.: „Nutritional and mineral contents of honey extracted by centrifugation and pressed processes.” *Food Chemistry* **218**, 237–241 (2017).
88. Bodó, A., Radványi, L., Kőszegi, T., Csepregi, R., Nagy, D., Farkas, Á., Kocsis, M.: „Melissopalynology, antioxidant activity and multielement analysis of two types of early spring honeys from Hungary.” *Food Bioscience* **35**, 100587 (2020).
89. Czipa, N., Alexa, L., C Phillips, C. J., Kovács, B.: „Macro-element ratios provide improved identification of the botanical origin of mono-floral honeys.” *European Food Research and Technology* **244**, 1439–1445 (2018).
90. Czipa, N., Diósi, G., Phillips, C. & Kovács, B.: „Examination of honeys and flowers as soil element indicators.” *Environmental Monitoring and Assessment* **189**, 1–12 (2017).

91. 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* **8**, 14639 (2018).
92. Codex Alimentarius, Európai Élelmiszerkönyv (2022).
93. Bontempo, L., Camin, F., Ziller, L., Perini, M., Nicolini, G., Larcher, R.: „Isotopic and elemental composition of selected types of Italian honey.” *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation* **98**, 283–289 (2017).
94. da Silva, P. M., Gauche, C., Gonzaga, L. V., Costa, A. C. O., Fett, R.: „Honey: chemical composition, stability and authenticity.” *Food Chemistry* **196**, 309–323 (2016).
95. Dong, H., Luo, D., Xian, Y., Luo, H., Guo, Y., Li, C., Zhao, M.: „Adulteration identification of commercial honeys with C-4 sugar content of negative values by elemental analyzer (EA) and liquid chromatography (LC) coupled to an isotope ratio mass spectrometer (IRMS).” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **64**, 3258–3265 (2016).
96. Dunn, P. J. H., Hill, S., Cowen, S., Goenaga-Infante, H., Sargent, M., Ceyhan, A., Bilsel, M., Simsek, A., Ogrinc, N., Potocnik, D.: „Lessons learned from inter-laboratory studies of carbon isotope analysis of honey.” *Science & Justice* **59**, 9–19 (2019).
97. Förstel, H.: „The natural fingerprint of stable isotopes — use of IRMS to test food authenticity.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 541–544 (2007).
98. Kropf, U., Korošec, M., Bertoneclj, J., Ogrinc, N., Necemer, M., Kump, P., Golob, T.: „Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey.” *Food Chemistry* **121**, 839–846 (2010).
99. Padovan, G. J., Jong, D. de, Rodrigues, L. P., Marchini, J. S.: „Detection of adulteration of commercial honey samples by the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio.” *Food Chemistry* **82**, 633–636 (2003).
100. Park, J. H., Choi, S., Bong, Y.: „Geographical origin authentication of onions using stable isotope ratio and compositions of C, H, O, N, and S.” *Food Control* **101**, 121–125 (2019).
101. Schellenberg, A., Chimelus, S., Schlicht, C., Camin, F., Perini, M., Bontempo, L., Heinrich, K., Kelly, S. D., Rossmann, A., Thomas, F.:

- „Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions.” *Food Chemistry* **121**, 770–777 (2010).
102. Cengiz, M. M., Tosun, M., Topal, M.: „Determination of the physicochemical properties and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios of some honeys from the northeast Anatolia region of Turkey.” *Journal of Food Composition and Analysis* **69**, 39–44 (2018).
103. Giraudon, S., Danzart, M., Merle, M. H.: „Deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy and stable carbon isotope ratio analysis/mass spectrometry of certain monofloral honeys.” *Journal of AOAC International* **83**, 1401–1409 (2000).
104. Dinca, O. R., Ionete, R. E., Popescu, R., Costinel, D., Radu, G. L.: „Geographical and botanical origin discrimination of Romanian honey using complex stable isotope data and chemometrics.” *Food Analytical Methods* **8**, 401–412 (2015).
105. Arnold, J. R., Libby, W. F.: „Age determinations by radiocarbon content: Checks with samples of known age.” *Science (1979)* **110**, 678–680 (1949).
106. Hendriks, L., Hajdas, I., Ferreira, E., Scherrer, N. C., Zumbühl, S., Smith, G. D., Welte, C., Wacker, L., Synal, H. A., Günther, D.: „Uncovering modern paint forgeries by radiocarbon dating.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U S A* **116**, 13210–13214 (2019).
107. Rinyu, L., Janovics, R., Molnár, M., Kisvárdy, Z., Kemény-Beke, A.: „Radiocarbon map of a bomb-peak labeled human eye.” *Radiocarbon* **62**, 189–196 (2020)
108. Hua, Q., Barbetti, M., Zoppi, U., Chapman, D. M., Thomson, B.: „Bomb radiocarbon in tree rings from Northern New South Wales, Australia: implications for dendrochronology, atmospheric transport, and air-sea exchange of CO_2 .” *Radiocarbon* **45**, 431–447 (2003).
109. Wild, E. M., Kutschera, W., Meran, A., Steier, P.: „ ^{14}C bomb peak analysis of african elephant tusks and its relation to cites.” *Radiocarbon* **61**, 1–6 (2019)
110. Magyari, E., Braun, M., Buczkó, K., Kern, Z., László, P., Hubay, K., Bálint, M.: „Radiocarbon chronology of glacial lake sediments in the Retezat Mts (South Carpathians, Romania): a window to Late Glacial

- and Holocene climatic and paleoenvironmental changes.” *Central European Geology* **52**, 225–248 (2009).
111. Lee, C. H., Chen, K. T., Lin, J. A., Chen, Y. T., Chen, Y. A., Wu, J. T., Hsieh, C. W.: „Recent advances in processing technology to reduce 5-hydroxymethylfurfural in foods.” *Trends in Food Science and Technology* **93**, 271–280 (2019).
112. Shapla, U. M., Solayman, M., Alam, N., Khalil, M. I., Gan, S. H.: “5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: effects on bees and human health.” *Chemistry Central Journal* **12**, 35 (2018).
113. Kanar, Y., Mazi, B. G.: „HMF formation, diastase activity and proline content changes in bee pollen dried by different drying methods.” *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* **113**, 108273 (2019).
114. Choudhary, A., Kumar, V., Kumar, S., Majid, I., Aggarwal, P., Suri, S.: „5-hydroxymethylfurfural (HMF) formation, occurrence and potential health concerns: recent developments.” *Toxin Reviews* **40**, 545–561 (2021).
115. Lee, Y. C., Shlyankevich, M., Jeong, H. K., Douglas, J. S., Surh, Y. J.: „Bioactivation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to an electrophilic and mutagenic allylic sulfuric acid ester.” *Biochemical and Biophysical Research Communications* **209**, 996–1002 (1995).
116. Zhao, L., Chen, J., Su, J., Li, L., Hu, S., Li, B., Zhang, X., Xu, Z., Chen, T.: „In vitro antioxidant and antiproliferative activities of 5-Hydroxymethylfurfural.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **61**, 10604–10611 (2013).
117. Kitts, D. D., Chen, X. M., Jing, H.: „Demonstration of antioxidant and anti-inflammatory bioactivities from sugar–amino acid Maillard reaction products.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **60**, 6718–6727 (2012).
118. Fallico, B., Arena, E., Zappala, M.: „Prediction of honey shelf life.” *Journal of Food Quality* **32**, 352–368 (2009).
119. Khalil, M. I., Sulaiman, S. A., Gan, S. H.: „High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year.” *Food and Chemical Toxicology* **48**, 2388–2392 (2010).

120. Zappalà, Z. M., Fallico, B., Arena, E., Verzera, A.: „Methods for the determination of HMF in honey: a comparison.” *Food Control* **16**, 273–277 (2005).
121. Besir, A., Yazici, F., Mortas, M., Gul, O.: „A novel spectrophotometric method based on Seliwanoff test to determine 5-(Hydroxymethyl) furfural (HMF) in honey: development, in house validation and application.” *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* **139**, 110602 (2021).
122. Apriceno, A., Bucci, R., Girelli, A. M., Marini, F., Quattrocchi, L.: „5-Hydroxymethyl furfural determination in Italian honeys by a fast near infrared spectroscopy.” *Microchemical Journal* **143**, 140–144 (2018).
123. Rizelio, M. V., Gonzanga, L. V., Borges, G., Franca Maltez, H., Costa, A., Fett, R.: „Fast determination of cations in honey by capillary electrophoresis: a possible method for geographic origin discrimination.” *Talanta* **99**, 450–456 (2012).
124. Teixidó, E., Santos, F. J., Puignou, L., Galceran, M. T.: „Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography-mass spectrometry.” *Journal of Chromatography A* **1135**, 85–90 (2006).
125. Bignardi, C., Cavazza, A., Corradini, C.: „Selected product ion monitoring for quantification of 5-hydroxymethylfurfural in food products by capillary zone electrophoresis-tandem ion trap mass spectrometry.” *Food Control* **46**, 41–48 (2014).
126. Justino, L. G., Caldeira, M., Gil, V., Baptista, M. T., Da Cunha, A. P., Gil, A.: „Determination of changes in sugar composition during the aging of honey by HPLC, FTIR and NMR spectroscopy.” *Carbohydrate Polymers* **34**, 435 (1997).
127. Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P. C., Scanu, R., Tapparo, A., Sanna, G.: „An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey: the case of strawberry tree honey.” *Talanta* **68**, 1390–1395 (2006).
128. Suárez-Luque, S., Mato, I., Huidobro, J. F., Simal-Lozano, J.: „Capillary zone electrophoresis method for the simultaneous determination of cations in honey.” *Journal of Chromatography A* **1083**, 193–198 (2005).

129. Shi, M., Gao, Q., Feng, J., Lu, Y.: „Analysis of inorganic cations in honey by capillary zone electrophoresis with indirect UV detection.” *Journal of Chromatographic Science* **50**, 547–552 (2012).
130. Voeten, R. L. C., Ventouri, I. K., Haselberg, R., Somsen, G. W.: „Capillary electrophoresis: trends and recent advances.” *Analytical Chemistry* **90**, 1464–1481 (2018).
131. Gáspár, A.: „Kapilláris zónaelektroforézis.” *Kossuth Egyetemi Kiadó*, Debrecen, (2000).
132. Gáspár, A., Dudás, E.: „Application of internal universal calibration for determination of fully dissociated species in capillary electrophoresis using indirect UV detection and electrokinetic injection.” *Journal of Chromatography A* **1110**, 254–260 (2006).
133. Teodora, B., Schäfer, G., Ekkehard, P., Müller, O., Angelova-Tosheva, V.: „Territorial indicators for policy purposes: NUTS regions and beyond.” *Központi Statisztikai Hivatal*, (2017).
134. Tuzen, M., Silici, S., Mendil, D., Soylak, M.: „Trace element levels in honeys from different regions of Turkey.” *Food Chemistry* **103**, 325–330 (2007).
135. Conti, M. E.: „Lazio region (Central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters.” *Food Control* **11**, 459–463 (2000).
136. da Silva, J. C. J., Cadore, S., Nobrega, J. A., Baccan, N.: „Dilute-and-shoot procedure for the determination of mineral constituents in vinegar samples by axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).” *Food Additives and Contaminants* **24**, 130–139 (2007).
137. de Boer, J. L. M., Velterop, M.: „Empirical procedure for the reduction of mixed-matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an internal standard and proportional correction.” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **356**, 362–370 (1996).
138. Schmidt, G. J., Slavln, W.: „Inductively coupled plasma emission spectrometry with internal standardization and subtraction of plasma background fluctuations.” *Analytical Chemistry* **54**, 2491–2491 (1982).
139. Kanicky, V., Mermet, J. M.: „Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with

- added internal standards.” *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry* **363**, 294–299 (1999).
140. Noémi Tóth, C., Harangi, S., Károlyi, A., Fábíán, I. & Baranyai, E.: „Method development for the elemental analysis of organic rich soil samples by microwave plasma atomic emission spectrometry” *Studia UBB Chemia* **62**, 483-494 (2017).
141. Molnár, M., Janovics, R., Major, I., Orsovszki, G., Gönczi, R., Veres, M., Leonard, A. G., Castle, S. M., Lange, T. E., Wacker, L.: „Status report of the new AMS ^{14}C sample preparation lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (Debrecen, Hungary).” *Radiocarbon* **55**, 665–676 (2013).
142. Janovics, R., Futó, I., Molnár, M.: „Sealed tube combustion method with MnO_2 for AMS ^{14}C Measurement.” *Radiocarbon* **60**, 1347–1355 (2018).
143. Rinyu, L., Molnár, M., Major, I., Nagy, T., Veres, M., Kimák, Á., Wacker, L., Synal, H. A.: „Optimization of Sealed Tube Graphitization Method for Environmental C-14 Studies Using MICADAS.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **294**, 270–275 (2013).
144. Varga, T., Sajtos, Z., Gajdos, Z., Jull, A. J. T., Molnár, M., Baranyai, E.: „Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with ^{14}C -based age determination of Hungarian honey samples.” *Science of the Total Environment* **736**, 139686 (2020).
145. Synal, H. A., Stocker, M., Suter, M.: „MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **259**, 7–13 (2007).
146. Molnár, M., Rinyu, L., Veres, M., Seiler, M., Wacker, L., Synal, H.: „EnvironMICADAS: a mini ^{14}C AMS with enhanced gas ion source.” *Radiocarbon* **55**, 338–344 (2013).
147. Wacker, L., Christl, M., Synal, H. A.: „Bats: A new tool for AMS data reduction.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268**, 976–979 (2010).
148. White, J. W.: „Spectrophotometric method for hydroxymethylfurfural in honey.” *Journal of AOAC International* **62**, 509–514 (1979).

149. Pellerano, R. G., Uñates, M. A., Cantarelli, M. A., Camiña, J. M., Marchevsky, E. J.: „Analysis of trace elements in multifloral Argentine honeys and their classification according to provenance.” *Food Chemistry* **134**, 578–582 (2012).
150. Bogdanov, S.: „Nature and origin of the antibacterial substances in honey.” *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie - Food Science and Technology* **30**, 748–753 (1997).
151. Chudzinska, M., Baralkiewicz, D.: „Estimation of honey authenticity by multielements characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics.” *Food and Chemical Toxicology* **48**, 284–290 (2010).
152. Chudzinska, M., Baralkiewicz, D.: „Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity.” *Food and Chemical Toxicology* **49**, 2741–2749 (2011).
153. Louppis, A. P., Karabagias, I. K., Kontakos, S., Kontominas, M. G., Papastephanou, C.: „Botanical discrimination of Greek unifloral honeys based on mineral content in combination with physicochemical parameter analysis, using a validated chemometric approach.” *Microchemical Journal* **135**, 180–189 (2017).
154. Nalda, M. J. N., Yagüe, J. L. B., Diego Calva, J. C., Gómez, M. T. M.: „Classifying honeys from the Soria Province of Spain via multivariate analysis.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**, 311–319 (2005).
155. Donkersley, P., Rhodes, G., Pickup, R. W., Jones, K. C., Power, E. F., Wright, G. A., Wilson, K.: „Nutritional composition of honey bee food stores vary with floral composition.” *Oecologia* **185**, 749–761 (2017).
156. Sajtos, Z., Varga, T., Gajdos, Z., Burik, P., Csontos, M., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., Baranyai, E.: „Rape, sunflower and forest honeys for long-term environmental monitoring: Presence of indicator elements and non-photosynthetic carbon in old Hungarian samples.” *Science of The Total Environment* **808**, 152044 (2022).
157. Varga, T., Barnucz, P., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., László, E., Péntes, J., Molnár, M.: „Fossil Carbon Load in Urban Vegetation for Debrecen, Hungary.” *Radiocarbon* **61**, 1199–1210 (2019).

158. Hunt, C. D., Herbel, J. L., Nielsen, F. H.: „Metabolic responses of postmenopausal women to supplemental dietary boron and aluminium during usual and low magnesium intake: boron, calcium and magnesium absorption and retention and blood mineral concentrations.” *The American Journal of Clinical Nutrition* **65**, 803–813 (1997).
159. Siede, R., Dyrba, W., Augustin, T., Wiegand, A., Ellinghaus, R.: „Boron fertilizers in rape - a risk for honey bees?” *Journal of Applied Entomology* **137**, 661–667 (2013).
160. Klotz, J. H., Vail, K. M., Willams, D. F.: „Toxicity of a boric acid - sucrose water bait to *Solenopsis invicta* (Hymenoptera: Formicidae).” *Journal of Economic Entomology* **90**, 488–491 (1997).
161. González Paramás, A. M. Gómez Bárez, J. A., Garcia-Villanova, R. J., Rivas Paía, T., Ardanuy Allbajar, R., Sánchez, J.: „Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters.” *Journal of the Science of Food and Agriculture* **80**, 157–165 (2000).
162. Rahman, M. S., Molla, A. H., Saha, N., Rahman, A.: „Study on heavy metals levels and its risk assessment in some edible fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh.” *Food Chemistry* **134**, 1847–1854 (2012).
163. Harmanescu, M., Popovici, D., Gergen, I.: „Mineral Micronutrients Composition of Bee’s Pollen.” *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* **13**, 175-182 (2007).
164. Kiliç Altun, S., Dinç, H., Paksoy, N., Temamoğullari, F. K., Savrunlu, M.: „Analyses of mineral content and heavy metal of honey samples from South and East Region of Turkey by using ICP-MS.” *International Journal of Analytical Chemistry* **2017**, 391454, (2017).
165. Aldgini, H. M. M., Abdullah Al-Abbadi, A., Abu-Nameh, E. S. M., Alghazeer, R. O.: „Determination of metals as bio indicators in some selected bee pollen samples from Jordan.” *Saudi Journal of Biological Sciences* **26**, 1418-1422 (2019)
166. Escuredo, O., Dobre, I., Fernández-González, M., Seijo, M. C.: „Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon.” *Food Chemistry* **149**, 84–90 (2014).

167. Tornuk, F., Karaman, S., Ozturk, I., Toker, O. S., Tastemur, B., Sagdic, O., Dogan, M., Kayacier, A.: „Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile.” *Industrial Crops and Products* **46**, 124–131 (2013).
168. de Oliveira, F. A., de Abreu, A. T., de Oliveira, N. N., Froes-Silva, R. E. S., Antonini, Y., Nalini, H. A., de Lena, J. C.: „Evaluation of matrix effect on the determination of rare earth elements and As, Bi, Cd, Pb, Se and In in honey and pollen of native Brazilian bees (*Tetragonisca angustula – Jataí*) by Q-ICP-MS.” *Talanta* **162**, 488-494 (2017)
169. Pohl, P.: „Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries.” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **28**, 117–128 (2009).
170. Pasupuleti, V. R., Sammugam, L., Ramesh, N. Gan, S. H.: „Honey, propolis, and royal jelly: a comprehensive review of their biological actions and health benefits.” *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2017**, 1259510 (2017).
171. Lanjwani, M. F. Channa, F. A.: „Minerals content in different types of local and branded honey in Sindh, Pakistan.” *Heliyon* **5**, 00242 (2019).
172. Altunatmaz, S. S., Tarhan, D., Aksu, F., Ozsobaci, N. P., Or, M. E., Barutcu, U. B.: „Levels of chromium, copper, iron, magnesium, manganese, selenium, zinc, cadmium, lead and aluminium of honey varieties produced in turkey.” *Food Science and Technology* **39**, 392–397 (2019).
173. Batista, B. L., da Silva, L. R. S., Rocha, B. A., Rodrigues, J. L., Baretta-Silva, A. A., Bonates, T. O., Gomes, V. S. D., Barbosa, R. M., Barbosa, F.: „Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques.” *Food Research International* **49**, 209–215 (2012).
174. Spirić, D., Ćirić, J., Nikolic, D., Jankovic, S., Petrovic, Z., Katanic, N., Teodorovic, V.: „Toxic and essential element concentrations in different honey types.” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **99**, 474–485 (2019).

175. Colombo, C., Palumbo, G., He, J. Z., Pinton, R., Cesco, S.: „Review on iron availability in soil: Interaction of Fe minerals, plants, and microbes.” *Journal of Soils and Sediments* **14**, 538–548 (2014).
176. Myers, S. S., Zanobetti, A., Kloog, Itali, Huybers, P., Leakey, A., Bloom, A. J., Carlisle, E., Dietterich, L. H., Fitzgelard, G., Hasegawa, T.: „Increasing CO₂ threatens human nutrition.” *Nature* **510**, 139–142 (2014).
177. Beach, R. H., Sulser, T. B., Crimmins, A., Cenacchhi, N., Cole, J., Fukagawa, N. K., Mason-D’-Croz, D., Sarofim, S. C., Smith, M., Ziska, L. H.: „Combining the effects of increased atmospheric carbon dioxide on protein, iron, and zinc availability and projected climate change on global diets: a modelling study.” *The Lancet Planetary Health* **3**, 307–317 (2019).
178. Ujiie, K., Ishimaru, K., Hirotsu, N., Nagasaka, S., Miyakoshi, Y., Ota, M., Tokida, T., Sakai, H., Usui, Y., Ono, K., Kobayashi, K., Nakano, H., Yoshiga, S., Kashiwagi, T., Magoshi, J.: „How elevated CO₂ affects our nutrition in rice, and how we can deal with it.” *Plos One* **14**, 0212840 (2019).
179. Ziska, L. H., Pettis, J. S., Edwards, J., Hancock, J. E., Tomecek, M. B., Clarck, A., Dukes, J. S., Loladze, I., Polley, H. W.: „Rising atmospheric CO₂ is reducing the protein concentration of a floral pollen source essential for North American bees.” *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **283**, 20160414 (2016).
180. Mcgrath, J. M., Lobell, D. B.: „Reduction of transpiration and altered nutrient allocation contribute to nutrient decline of crops grown in elevated CO₂ concentrations.” *Plant, Cell and Environment* **36**, 697–705 (2013).
181. 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* **4**, 264 (2020).
182. Neerbos, F. A. C., Boer, J. G., Salis, L., Tollenaar, W., Kos, M., Vet, L. E. M., Harvey, J. A.: „Honeydew composition and its effect on life-history parameters of hyperparasitoids.” *Ecological Entomology* **45**, 278–289 (2020).
183. Olga, E., María, F.-G. & Carmen, S. M.

- Differentiation of Blossom Honey and Honeydew Honey from Northwest Spain. *Agriculture* **2**, 25–37 (2012).
184. Pita-Calvo, C., Vázquez, M.: „Differences between honeydew and blossom honeys: a review.” *Trends in Food Science and Technology* **59**, 79–87 (2017).
185. Pasiás, I. N., Kiriakou, I. K., Proestos, C.: „HMF and diastase activity in honeys: a fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration.” *Food Chemistry* **229**, 425–431 (2017).
186. Leyva-Daniel, D. E., Alamilla-Beltrán, L., Villalobos-Castillejos, F., Monroy-Villagrana, A., Jiménez-Guzmán, J., Welti-Chanes, J.: „Microfluidization as a honey processing proposal to improve its functional quality.” *Journal of Food Engineering* **274**, 109831 (2020).
187. Islam, M. N., Khalil, I., Islam, A., Gan, S. H.: „Toxic compounds in honey.” *Journal of Applied Toxicology* **34**, 733–742 (2013).
188. Al-Diab, D., Jarkas, B.: „Effect of storage and thermal treatment on the quality of some local brands of honey from Latakia markets.” *Journal of Entomology and Zoology Studies* **3**, 328–334 (2015).
189. Abdullayev, Y., Ahmadov, O., Valadova, G., Karimli, A., Autschbach, J.: „Unveiling the catalytic effects of Brønsted acidic ionic liquid on quantitative α -glucose conversion to 5-HMF: experimental and computational studies.” *Renewable Energy* **171**, 383–390 (2021).
190. Oral, R. A., Mortas, M., Dogan, M., Sarioglu, K., Yazici, F.: „New approaches to determination of HMF.” *Food Chemistry* **143**, 367–370 (2014).
191. Fallico, B., Zappalà, M., Arena, E., Verzera, A.: „Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys.” *Food Chemistry* **85**, 305–313 (2004).
192. Fasasi, K. A.: „Physicochemical attributes of Nigerian natural honey from honeybees (*Apis mellifera adansonii*) (Hymenoptera: Apidae) and its shelf life in storage at room temperature.” *Pakistan Journal of Biological Sciences* **15**, 1027–1033 (2012).
193. Korkmaz, S. D., Küplülü, Ö.: „Effects of storage temperature on HMF and diastase activity of strained honeys.” *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* **64**, 281–287 (2017).

194. Lee, T. T., Yeung, E. S.: „Compensating for instrumental and sampling biases accompanying electrokinetic injection in capillary zone electrophoresis.” *Analytical Chemistry* **64**, 1226–1231 (2002).
195. Hua, Q., Turnbull, J., Santos, G., Rakowski, A., Ancapichún, S., De Pol-Holz, R., Hammer, S., Lehman, S., Levin, I., Miller, J., Palmer, J., Turney, C.: „Atmospheric radiocarbon for the period 1950-2019.” *Radiocarbon* **00**, 1–23 (2021).
196. Hertelendi, E., Csongor, É.: Anthropogenic ^{14}C excess in the troposphere between 1951 and 1978 measured in tree rings.” *Radiochemical and Radioanalytical Letters* **56**, 103–110 (1982).

9. Függelék

Függelék 1. táblázat Átalunk gyűjtött „jelenkori” mézek⁶⁸

Sorszám	Mézfajta	Település	Régió
1	Napraforgó	Kismarja	ÉA
2	Hárs	Vajszló	DD
3	Repce	Hosszúpályi	ÉA
4	Akác	Fülöp	ÉA
5	Akác	Egyházaskozár	DD
6	Hárs	Egyházaskozár	DD
7	Vegyes virág	Egyházaskozár	DD
8	Napraforgó	Hajdúböszörmény	ÉA
9	Akác	Hajdúböszörmény	ÉA
10	Akác	Nyírparasznya	ÉA
11	Akác	Eger	ÉM
12	Selyemfű	Bács-Kiskun megye	DA
13	Vegyes virág	Nyírség-Jászság	ÉA
14	Vegyes virág	Zempléni, Füzér körny.	ÉM
15	Mocsári menta	Túristvándi Rezervátum	ÉA
16	Napraforgó	Jászság	ÉA
17	Hárs	Bakonyszentiván	KD
18	Hárs	Zselic	DD
19	Repce	Karcag	ÉA
20	Virág	Jászság	ÉA
21	Akác	Sárospatak	ÉM
22	Gyümölcs	-	-
23	Erdei	Zemplén	ÉM
24	Virág	Füzér	ÉM
25	Gesztenye	Sümeg környéki	KD
26	Vegyes virág	Tiszafüred	ÉA
27	Propoliszos méz	-	-

28	Virágporos- propoliszos méz	-	-
29	Méhkenyér	-	-
30	Virágpor	Hortobágy, Somogy-, Tolna- megye	-
31	Propolisz tinktúra	-	-
32	Erdei	Lenti	NYD
33	Akác	Bogád	DD
34	Akác	Nagyhegyes	ÉA
35	Repce	Zalaegerszeg	NYD
36	Virág	Nagykerek	ÉA
37	Hárs	Bóly	DD
38	Akác	Inke	DD
39	Akác	Inke	DD
40	Virág	Karancskeszi	ÉM
41	Repce	Jobbágyi	ÉM
42	Virág	Karancskeszi	ÉM
43	Hárs	Bisse	DD
44	Akác	Tiszacsege	ÉA
45	Hárs	Mecsekpölöske	DD
46	Akác	Bogád	DD
47	Virág	Mikepércs	ÉA
48	Akác	Nagyhegyes	ÉA
49	Virág	Edelény	ÉM
50	Virág	Bátaszék	DD
51	Repce	Bonyhád	DD
52	Hárs	Bonyhád	DD
53	Virág	Tiszacsege	ÉA
54	Virág	Tibolddaróc	ÉM
55	Akác	Tiszacsege	ÉA
56	Repce	Nagyfüged	ÉM
57	Akác	Füzesabony	ÉM
58	Virág	Nagykerek	ÉA
59	Akác	Pári	DD
60	Hárs	Budapest	KM

61	Virág	Nyírbogát	ÉA
62	Akác	Füzesabony	ÉM
63	Virág	Bodrog	DD
64	Akác	Taksony	KM
65	Akác	Dobronhegy	NYD
66	Akác	Csurgó	DD
67	Akác	Füzesabony	ÉM
68	Akác	Pocsaj	ÉA
69	Virág	Tibolddaróc	ÉM
70	Akác	Hőgyész	DD
71	Virág	Hőgyész	DD
72	Virág	Nyírbogát	ÉA
73	Virág	Bodrog	DD
74	Akác	Szikszó	ÉM
75	Repce	Sántos	DD
76	Akác	Dobronhegy	NYD
77	Virág	Lenti	NYD
78	Repce	Barcs	DD
79	Akác	Pári	DD
80	Virág	Lenti	NYD
81	Virág	Edelény	ÉM
82	Repce	Jobbágyi	ÉM
83	Repce	Tiszagyulaháza	ÉA
84	Virág	Karancskeszi	ÉM
85	Akác	Pocsaj	ÉA
86	Repce	Szikszó	ÉM
87	Repce	Pécs	DD
88	Akác	Taksony	KM
89	Akác	Tiszacsege	ÉA
90	Repce	Nagyfügedi	ÉM
91	Hárs	Alsóvadász	ÉM
92	Virág	Tibolddaróc	ÉM
93	Akác	Nagyhegyes	ÉA
94	Hárs	Bóly	DD
95	Akác	Tiszacsege	ÉA
96	Virág	Tiszaújváros	ÉM
97	Virág	Nyírbogát	ÉA

98	Repce	Sántos	DD
99	Akác	Tizsacsege	ÉA
100	Virág	Debrecen	ÉA
101	Virág	Debrecen	ÉA
102	Akác	Kiskőrös	DA
103	Virág	Jobbágyi	ÉM
104	Akác	Tamási	DD
105	Hárs	Siófok	DD
106	Akác	Liget	DD
107	Facélia- Olajretek	Besenyőtelek	ÉM
108	Akác	Kisnána	ÉM
109	Vegyes virág	Kisnána	ÉM
110	Napraforgó	Besenyőtelek	ÉM
111	Napraforgó- Harmat	Kisnána	ÉM
112	Gyümölcsvirág	Páty	KM
113	Levendula	Sóskút	KM
114	Repce	Budajenő	KM
115	Hárs	Telki- Nagykovácsi	KM
116	Akác	Páty	KM
117	Napraforgó	Páty	KM
118	Medvehagyma	Héreg	KD
119	Vadvirág	Riomaggiore, Olaszország	-
120	Akác	Ivád	ÉM
121	Akác	Monostorpályi	ÉA
122	Repce	Hajdúböszörmény	ÉA
123	Facélea	Besenyőtelek	ÉA
124	Napraforgó	Hajdúböszörmény	ÉA
125	Napraforgó	Nagyecsed	ÉA
126	Selyemkóró	Kerekegyháza	DA
127	Repce	Létavértes	ÉA
128	Akác	Létavértes	ÉA
129	Virág	Létavértes	ÉA
130	Napraforgó	Öntés-Major	NYD
131	Harmat	Iván	NYD

132	Repce	Öntés-Major	NYD
133	Gesztenye	Velem	NYD
134	Facélia	Földsziget	NYD
135	Akác	Iván	NYD
136	Mézharmat	Agyagosszergény	NYD
137	Facélia	Kóny	NYD
138	Akác	Sopronkövesd	NYD
139	Akác	Nagykőrös	KM
140	Repce	-	-
141	Vegyes virág	Agyagosszergény	NYD
142	Napraforgó	Kóny, Osló	NYD
143	Aranyvessző	Fertő-Hanság Nemzeti Park	NYD
144	Gesztenye	Sopron	NYD
145	Vegyes méz	-	-
146	Gesztenye	Sopron	NYD
147	Édesharmat	-	-
148	Akác	-	-
149	Akác	Erdőkertes	KM
150	Hárs	Dabas	KM
151	Repce	Jászapáti	ÉA
152	Napraforgó	Pély	ÉM
153	Napraforgó	Jászapáti	ÉA
154	Napraforgó	Pély	ÉM
155	Akác	Isaszeg	KM
156	Akác	Isaszeg	KM
157	Édesharmat	Bükkzsérc	ÉM
158	Édesharmat	Mezőtúr	ÉA
159	Akác	Szendehely	ÉM
160	Akác	Cegléd	KM
161	Repce	Baja	DA
162	Napraforgó	Baja	DA
163	Akác	Döbröce	NYD
164	Facélia	Markotabödöge	NYD
165	Hárs	Lulla	DD
166	Napraforgó	Tarhos	DA
167	Hárs	Bótaapáti	DA

168	Repce	Gógánfa	KD
169	Napraforgó	Vaskút	DA
170	Hárs	Baja	DA
171	Akác	Pálmonostora	DA
172	Hárs	Mecsek	DD
173	Vegyes	Kecskemét	DA
174	Akác	Tompa	DA
175	Akác	Hajdúnánás	ÉA
176	Erdei	Darda, Horvátország	-
177	Mézharmat	Hajdúnánás	ÉA
178	Erdei	Darda, Horvátország	-
179	Selyemfű	Sükösd	DA
180	Szolidágó	Dél-Alföld	DA
181	Napraforgó	Dunaszentgyörgy	DD
182	Hárs	Hajdúnánás	ÉA
183	Akác	Baja	DA
184	Akác	Dél-Alföld	DA
185	Szelídgesztenye	Nagykanizsa	NYD
186	Akác	Baja	DA
187	Akác	Baja	DA

Függelék 2. táblázat Általunk gyűjtött "régi" mézek ^{144,156}

Sorszám	Méz évjárata	Méz fajtája	Méz származási helye
1	1994	Akác	Gór
2	1995	Akác	Gór
3	1996	Akác	Gór
4	1997	Akác	Gór
5	1998	Akác	Gór
6	1999	Akác	Gór
7	2000	Akác	Gór
8	2001	Akác	Gór
9	2002	Akác	Gór
10	2003	Akác	Gór
11	2003	Akác	Gór

12	2004	Akác	Gór
13	2005	Akác	Gór
14	2006	Akác	Gór
15	2007	Akác	Gór
16	2008	Akác	Gór
17	2009	Akác	Gór
18	2010	Akác	Gór
19	2011	Akác	Gór
20	2012	Akác	Gór
21	2014	Akác	Gór
22	2015	Akác	Gór
23	2017	Akác	Gór
24	2018	Akác	Gór
25	2019	Akác	Gór*
26	2020	Akác	Gór*
27	1959	Akác	Baja
28	1962	-	Baja
29	1963	-	Baja
30	1964	Akác	Baja
31	1974	-	Gödöllő
32	1987	Akác	Nyírlugos
33	1999	Erdei	Gór
34	2002	Erdei	Gór
35	2006	Erdei	Gór
36	2010	Erdei	Gór
37	2011	Erdei	Gór
38	2015	Erdei	Gór
39	2016	Erdei	Baja
40	1996	Napraforgó	Mesterháza
41	2003	Napraforgó	Mesterháza
42	2007	Napraforgó	Baja
43	2009	Napraforgó	Mesterháza
44	2012	Napraforgó	Mesterháza
45	2018	Napraforgó	Mesterháza
46	2018	Napraforgó	Mesterháza
47	2009	Napraforgó	Tompaládony
48	2017	Napraforgó	Tompaládony
49	1997	Repce	Gór
50	1998	Repce	Gór
51	2000	Repce	Gór

52	2001	Repce	Gór
53	2004	Repce	Gór
54	2008	Repce	Gór
55	2013	Repce	Gór
56	2015	Repce	Gór
57	2017	Repce	Gór
58	2018	Repce	Gór
59	2004	Repce	Mesterháza
60	2007	Repce	Mesterháza
61	2014	Repce	Mesterháza
62	2016	Repce	Mesterháza
63	2016	Repce	Mesterháza
64	2017	Repce	Mesterháza
65	2018	Repce	Mesterháza
66	2019	Repce	Mesterháza*
67	2020	Repce	Mesterháza*
68	1985	Napraforgó	Nyírlugos
69	1986	Repce	Nyírlugos

*csak HMF-tartalom meghatározás történt.

Függelék 3. táblázat Félkvantitatív ICP-OES meghatározás mérési paramétereit

Mérési paraméterek	
Ismétlések száma	3
Pumpa sebessége	15 rpm
Felszívási idő	15 sec
Öblítési idő	30 sec
Stabilizációs idő	7 sec

Függelék 4. táblázat ICP-OES meghatározás mérési paramétereit I.

Mérési paraméterek	
Ismétlések száma	3
Pumpa sebessége	12 rpm
Felszívási idő	15 sec
Öblítési idő	30 sec
Stabilizációs idő	10 sec

Függelék 5. táblázat ICP-OES mérési paramétereit II.

Elem	Hullámhossz (nm)	Integrációs idő (sec)	Porlasztógáz áramlási sebesség (L/perc)
Al	396,152	5	0,70
Ba	455,403	5	0,70
Cu	324,754	5	0,70
Mn	257,610	5	0,70
B	249,772	5	0,70
Ca	396,847	5	0,70
Mg	279,553	5	0,70
Na	589,592	5	0,70

Függelék 6. táblázat MP-AES általános mérési paraméterek

Mérési paraméterek	
Ismétlések száma	3
Pumpa sebessége	15 rpm
Felszívási idő	15 sec
Öblítési idő	30 sec
Stabilizációs idő	15 sec

Függelék 7. táblázat MP-AES mérési paramétereit

Elem	Hullámhossz (nm)	Integrációs idő (sec)	Porlasztógáz nyomás (kPa)
Al	396,152	2	200
B	249,667	5	100
Ba	455,403	1	240
Bi	306,772	3	140
Ca	445,478	1	140
Cd	228,802	5	140
Co	340,512	3	240
Cr	425,433	3	240
Cu	324,754	1	240
Fe	371,993	2	120
K	776,491	1	200
Li	670,784	1	240
Mg	383,829	1	200
Mn	403,076	2	200
Na	589,592	1	80
Ni	341,476	3	240
Pb	405,781	5	240
Sr	407,771	1	200
Zn	213,857	5	140

10. Publikációs jegyzék

Az értekezés alapjait képző nemzetközi tudományos közlemények

1. Z. Sajtos, P. Herman, S. Harangi, E. Baranyai: Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method. *Microchemical Journal* 2019. **IF: 3,206 Q2**
2. Z. Sajtos, M. Andrási, A. Gáspár: Analysis of honey using capillary electrophoresis with electrokinetic injection - direct analysis of viscous samples without sample pretreatment, *Journal of Chromatography B*, 2020. **IF: 2.729 Q2**
3. Varga, Z. Sajtos, Z. Gajdos, A.J. T. Jull, M. Molnár, E. Baranyai: „Long-term element content analysis of Hungarian honeys by MP-AES method, coupled with 14C based age determination” –*Science of the Total Environment*, 2020. **IF: 7.963 D1** (megosztott közlemény)
4. Z. Sajtos, T. Varga, Z. Gajdos, A.J. T. Jull, Z. Lisztes-Szabó, M. Molnár, E. Baranyai: „Rape, sunflower and forest honeys for long-term environmental monitoring: presence of indicator elements and non-photosynthetic carbon in old Hungarian samples.” *Science of the Total Environment*, 2021. **IF: 10.753 D1** (megosztott közlemény)

Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó nemzetközi tudományos közlemények

1. Z. Sajtos, M. Fehér, Á. Molnár, L. Stündl, L. Naszályi Nagy, J. C. Martins, S. Harangi, I. Magyar, K. Fehér, E. Baranyai: „The retention of Zr from potential therapeutic silica-zirconia core-shell nanoparticles in aquatic organisms” *Environmental Nanotechnology, Monitoring&Management* 2021 **IF: 5,650 Q1**
2. É. Kolics, Z. Sajtos, K. Mátyás, I. Solti, G. Németh, J. Taller, A. Specziár, E. Baranyai, B. Kolics: Changes in Lithium Levels in Bees and Their Products Following Anti-Varroa Treatment” *Insects*, 2021. **IF: 2.769 Q2**
3. P. Herman, M. Fehér, Á. Molnár, S. Harangi, Z. Sajtos, L. Stündl, I. Fábrián, E. Baranyai: „Iron and Manganese Retention of Juvenile Zebrafish (*Danio rerio*) Exposed to Contaminated Dietary Zooplankton (*Daphnia pulex*) - a

Model Experiment” *Biological Trace Element Research*, 2020. **IF: 2,430 Q2**

4. Á. Jakab, T. Emri, K. Csillag, A. Szabó, F. Nagy, E. Baranyai, Z. Sajtos, D. Géczi, K. Antal, R. Kovács, K. Szabó, V. Dombrádi, I. Pócsi: „The Negative Effect of Protein Phosphatase Z1 Deletion on the Oxidative Stress Tolerance of *Candida albicans* Is Synergistic with Betamethasone Exposure” *Journal of Fungi*, 2021. **IF: 5.816 Q1**
5. Á. Jakab, N. Balla, Á. Ragyák, F. Nagy, F. Kovács, Z. Sajtos, A. M. Borman, I. Pócsi, E. Baranyai, L. Majoros, R. Kovács: „Transcriptional profiling of the *Candida auris* response to exogenous farnesol exposure” *American Society for Microbiology*, DOI: 10.1101/2021.08.23.457447 2021. **IF: 6.784 Q1**
6. T. Mester, Gy. Szabó, Z. Sajtos, E. Baranyai, G. Szabó, D. Balla: „Environmental Impact Assessment of an unrecultivated liquid waste disposal with special regard to soil and groundwater” *Water*, 2022. **IF 3,103 Q1**
7. C. Hegedűs, Z. Czibulya, F. Tóth, B. Dezső, V. Hegedűs, R. Boda, D. Horváth, A. Csík, I. Fábián, E. Tóth-Győri, Z. Sajtos, I. Lázár: „The effect of heat-treatment of β -tricalcium phosphate containing silica-based bioactive aerogels on the cellular metabolism and proliferation of MG63 cells” *Biomedicines* 2022. **IF:5,612 Q1**
8. R. Kovács, Á. Jakab, F. Kovács, N. Balla, Z. Tóth, Á. Ragyák, Z. Sajtos, K. Csillag, C. Nagy-Köteles, D. Nemes, I. Bácskay, I. Pócsi, L. Majoros, Á. T. Kovács: „Physiological and transcriptional profiling of surfactin exerted antifungal effect against *Candida albicans*” *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2022. **IF:7,419 Q1**
9. U. Tumurtogoo, A. Figler, J. Korponai, Z. Sajtos, I. Grigorszky, C. Berta, I. Gyulai: „Density and Diversity Differences of Contemporary and Subfossil Cladocera Assemblages: A Case Study in an Oxbow Lake” *Water*, 2022. **IF: 3,530 Q1**

10. T. Muhollari, S. Szűcs, Z. Sajtos, M. McKee, E. Baranyai, R. Ádány, L. Pál: „Heavy metals in unrecorded Albanian Rakia: a pilot study” *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022. (benyújtott közlemény)

Az értekezés anyagához kapcsolódó tudományszerűsítő közlemények

1. Sajtos Zs.: Röviden a lítium-kloridról, OMME Méhészsújság, 2018/06
2. Sajtos Zs.: Mézvizsgálat a Debreceni Egyetemen, OMME Méhészsújság, 2018/08
3. Sajtos Zs., Varga T., Baranyai E.: Mézbe zárt idő OMME Méhészsújság, 2020/12
4. Magyar kutatók bizonyították, hogy a méz igazi időkapszula – QUBIT online 2020.10.01.

<https://qubit.hu/2020/10/01/magyar-kutato-k-bizonyitottak-hogy-a-mez-igazi-idokapszula?fbclid=IwAR0cFCgJEVhV91DOSePkOaJHtp4mHCjjiO1sHpx8yizHfw6UOmTq9OWMIEc>

5. A környezeti szennyezők örök életű krónikása – a méz – Magyar Tudományos Akadémia (MTA) online 2021. július 13

https://mta.hu/tudomany_hirei/kornyezeti-szennyezok-orokeletu-kronikasa-a-mez-111521?fbclid=IwAR3-02Y2rnr3LBXTtXDj3Tv5Sq0VMev9XNrGKqOaRwc_ibbMmnBZaJO5OC0

Az értekezés anyagához kapcsolódó nemzetközi konferencia előadások és poszterek

1. Z. Sajtos, Cs. N. Tóth, P. Herman, E. Baranyai: Elemental analysis of Hungarian honey samples by MP-AES technique. International Conference on Chemistry, 25-28 October 2017, Deva, **Romania** (P)
2. Z. Sajtos, E. Baranyai: Elemental analysis of hungarian honey samples and bee products by MP-AES method. XVI. Hungarian–Italian Symposium on Spectrochemistry, 3-6 October 2018, **Budapest** (E)

3. Z. Sajtos, E. Baranyai: Elemental analysis of hungarian honey samples and bee products, 19th International Symposium and Summer School on Bionalysis, 8-13. July, 2019. Suior, **Romania** (P)
4. E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al. : Two ancient Egyptian mummified heads of unknown origin from the Aurél Török Collection – Preliminary results; III. Conference of the Török Aurél Anthropological Association – Ancient Humans, Ancient Diseases in Central and Eastern Europe, 11-13. October 2019, Marosvásárhely, **Romania** (P)
5. Z. Sajtos, T. Varga, Z. Gajdos, A.J. T. Jull, M. Molnár, E. Baranyai: „Honey, as the “time capsule” of long term environmental change – acacia bee products” - Athenes Conference on Advances in Chemistry ,10-14. March, 2021, Athene, **Greece** (*online*) (E)
6. E. Baranyai, Z. Sajtos, T. Varga, Z. Gajdos, A.J. T. Jull, M. Molnár: ”Honey, as the “time capsule” of long term environmental change - rape, sun- and multifloral bee products” – Athenes Conference on Advances in Chemistry, 10-14. March, 2021, Athene, **Greece** (*online*) (E)
7. Z. Sajtos, T. Varga, Z. Gajdos, A.J. T. Jull, M. Molnár, E. Baranyai: „Time preserved in honeys – MP-AES and AMS investigation of acacia honeys” XVII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Turin (**Italy**), 14-18 June 2021. (E)
8. E. Baranyai, Z. Sajtos, T. Varga, Z. Gajdos, Z. Lisztes-Szabó, A.J. T. Jull, M. Molnár: „Time preserved in honeys – MP-AES and AMS investigation of rape, sun- and multifloral bee products” XVII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Turin (**Italy**), 14-18 June 2021. (E)

**Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó nemzetközi
konferencia előadások és poszterek**

1. T. Montvajszki, Z. Sajtos, S. Harangi, E. Baranyai: Method development for the sensitive determination of Ni impurities in pharmaceutical products

by GFAAS technique. XVI. Hungarian–Italian Symposium on Spectrochemistry, 3-6 October 2018, **Budapest** (P)

2. Z. Sajtos, A. Nyíri, E. Szvák, E. Baranyai: The elemental analysis of the Gamhud mummy artifacts: bone fragments and textiles; Health and Life in Ancient Egypt - Mummies in Focus Conference, 27-30th August 2019, **Budapest** (P)
3. E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al.: Purpose and beginning of the Nephitys project; Health and Life in Ancient Egypt - Mummies in Focus Conference, 27-30th August 2019, **Budapest** (E)
4. E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al.: A peculiar "nose-prosthesis" in the Hungarian National History Museum – Semmelweis Medical History Museum (P) Health and Life in Ancient Egypt - Mummies in Focus Conference, 27-30th August 2019, **Budapest** (P)
5. E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al.: A possible case of leprosy from ancient Egypt; Health and Life in Ancient Egypt - Mummies in Focus Conference, 27-30th August 2019, **Budapest** (P)
6. E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al.: An ancient Egyptian falcon mummy identified as a result of multidisciplinary methods; Health and Life in Ancient Egypt - Mummies in Focus Conference, 27-30th August 2019, **Budapest** (P)
7. E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al.: Ancient Egyptian human remains from the Collection of

Aurél Török Preliminary results; Health and Life in Ancient Egypt - Mummies in Focus Conference, 27-30th August 2019, **Budapest** (P)

8. Kolics B., Sajtos Z., Mátyás K., Kolics É., Taller J., Baranyai E.: Lithium-Chloride in Apiculture - Hazard or Possibility? - 46th APIMONDIA International Apicultural Congress: Beekeeping Together Within Agriculture, 8-12 September 2019. Montreal, **Canada** (P)
9. E. Szvák, E. Szvák, A. Sklánitz, L. Szabó, Z. Kiss Mészáros, Á. Béni, I. János, M. Dobróné Tóth, I. Szikossy, Z. Szikszai, Z. Kertész, M. Molnár, I. Major, H. Győry, K. Biacsi, E. Molnar, T. Hajdu, T. Szeniczey, E. Baranyai, Z. Sajtos et al.: The beginning of the Nephytis Project – Preliminary results; III. Conference of the Török Aurél Anthropological Association – Ancient Humans, Ancient Diseases in Central and Eastern Europe, 11-13. October 2019, Marosvásárhely, **Románia** (P)*
10. Z. Sajtos, B. Varga, E. Szvák, E. Baranyai: „The elemental analysis of the mummies of Vác” XVII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Turin (**Italy**), 14-18 June 2021. (P)
11. E. Baranyai, Z. Sajtos, M. Fehér, Á. Molnár, L. Stündl, L. Naszályi Nagy, J. C. Martins, S. Harangi, I. Magyar, K. Fehér „Zr retention of aquatic organisms from silica-zirconia core-shell nanoparticles” XVII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Turin (**Italy**), 14-18 June 2021. (P)

Az értekezés anyagához kapcsolódó hazai konferencia előadások és posztterek

1. Sajtos Zs., Baranyai E.: Hazai mézek elemtartalmának meghatározása MP-AES technikával, V. Atomspektroszkópiai Szakmai Nap, 2017. szeptember 6. **Debrecen** (E)
2. Sajtos Zs.: Hazai termelői mézek elemtartalmának összehasonlító vizsgálata MP-AES technikával Kari Tudományos Diákköri Konferencia, 2017. november 24., **Debrecen** (E)

3. Sajtos Zs.: Termelői mézminták elemtartalmának összehasonlító analízise MP-AES technikával, XIX. Eötvös Konferencia, 2018. április 20-21. **Budapest** (E)
4. Sajtos Zs.: Hazai termelői mézek elemtartalmának összehasonlító vizsgálata MP-AES technikával, XVI. OFKD, 2018. május 10-12. **Budapest** (E)
5. Sajtos. Zs., Baranyai. E. Hazai termelői mézminták elemtartalmának összehasonlító analízise, I. FKF Szimpózium, 2019. április 03-05. **Debrecen** (P)
6. Sajtos Zs. Termelői mézminták ásványianyag-tartalmának összehasonlító analízise, XXII. DOSZ Tavasz Szél Konferencia, 2019. május 03-05. **Debrecen** (E)
7. Sajtos Zs. Mézbe zárt idő, XXIV. DOSZ Tavasz Szél Konferencia, 2021. május 28-30. **Miskolc** (E)
8. Sajtos Zs., Varga T., Gajdos Z., A.J. Timothy Jull, Molnár M., Baranyai E.: „Környezeti változások rekonstrukciójának vizsgálata hazai mézek összetétel-elemzésével” II: Fiatal Kémikusok Fóruma Szimpózium, 2021. június 16-18. online (E)
9. Sajtos Zs., Varga T., Gajdos Z., A.J. Timothy Jull, Molnár M., Baranyai E.: „Mézek, mint időkapszulák” XV. DOSZ Tavasz Szél Konferencia, 2022. május 6-8. **Pécs** (E)
10. Sajtos Zs. „Édes időkapszulák – miről mesélnek a mézek” Science Café előadás, 2022.05.18. **Debrecen** (E)

Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó hazai konferencia

előadások és poszterek

1. Baranyai E., Sajtos Zs., Nyíri A., Szvák E. Agilent 5110 ICP-OES-sel a Gamhudi múmiák nyomában, VI. Atomspektroszkópai Szakmai Nap, 2019. szeptember 5. **Debrecen** (E)
2. Sajtos Zs., Kolics É., Mátyás K., Taller J., Kolics B., Burik P., Baranyai E.: Lítium-klorid, mint atkaellenes szer lehetőség vagy kockázat? XLII. Kémiai Előadói Napok, 2019 október 28-30. **Szeged** (E)
3. Sajtos Zs., Kolics É., Mátyás K., Taller J., Kolics B., Burik P., Baranyai E.: Lítium-klorid mint atkaellenes szer alkalmazási lehetősége méhészetekben, 62. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2019 november 11-13. **Balatonszárszó** (E)
4. Sajtos Zs., Nyíri A., Szvák E., Baranyai E., Gamhudi múmialeletek nyomában ICP-OES készülékkel, 62. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés 2019 november 11-13. **Balatonszárszó** (P)