

## Barevnost a obsah některých kovů v medu

### Colour and content of some metals in honey

Jan Šubert • Jozef Kolář • Jozef Čižmárik

Došlo 9. ledna 2023 / Přijato 9. března 2023

#### Souhrn

Príspevek upozorňuje na korelace mezi výsledky instrumentálního měření barevnosti a obsahem některých kovů v medech. Dostatečně těsné korelace mohou vést k vývoji postupů pro rychlé stanovení obsahu těchto kovů v medu měřením barevnosti bez nutnosti náročnější úpravy vzorků.

**Klíčová slova:** med • kovy • barevnost • korelace

#### Summary

The paper highlights the correlations between the results of instrumental colour measurement and the content of certain metals in kinds of honey. Sufficiently close correlations may lead to the development of procedures for the rapid determination of the content of these metals in honey by colour measurement without the need for more demanding sample preparation.

**Keywords:** honey • metals • colour • correlation

#### Úvod

Včelí med má řadu vlastností prospěšných lidskému zdraví<sup>1–4</sup>. Mimo četné organické biologicky aktivní látky obsahuje také látky anorganické, z nichž významné jsou zejména kovy. Medy jsou prakticky vždy více, či méně barevné. Řada publikovaných prací, např.<sup>5–10</sup>, zmiňuje souvislost barvy medů s obsahem minerálních

látek, resp. kovů, které se v medech mohou vyskytovat ve formě jednoduchých iontů<sup>7</sup> i komplexů s anorganickými<sup>7</sup> a organickými látkami<sup>7, 10–13</sup>, např. s polyfenoly anebo flavonoidy<sup>10–12</sup> či flavonoly<sup>13</sup>. Barevné jsou v řadě případů i hydráty iontů kovů<sup>14</sup>. Záměrem našeho příspěvku je poukázat na těsnější korelace hodnot ukazatelů barevnosti medů získaných instrumentálním měřením jejich barevnosti s obsahem kovů v medech využitelné k vývoji nových postupů pro stanovení obsahu příslušných kovů v medech. Charakteristiky barevnosti medů používané v této souvislosti jsou stejné jako při sledování vztahů mezi barevností medů a jejich antioxidační aktivitou<sup>15</sup> nebo mezi barevností medů a obsahem některých biologicky aktivních organických látek<sup>16</sup> s tím, že v publikovaných pracích popisujících korelace ukazatelů barevnosti s obsahem kovů lze nalézt jako jednu z proměnných také optickou hustotu<sup>17, 18</sup> nebo index žlutosti<sup>19</sup>.

#### Korelace výsledků měření barevnosti a obsahu některých kovů v medech

Popis barevnosti medů parametry barevných prostorů CIE<sup>20</sup> vedl k těsnějším korelacím s obsahem kovů v medech v případech uvedených v tabulce 1.

Ve studii<sup>19</sup> je u rumunských květových medů uvedena řada dalších těsnějších korelací popsanych hodnotami Pearsonova korelačního koeficientu. U akátových medů k nim patří korelace obsahu Ca s hodnotami souřadnice  $L^*$  (0,794), obsahu Cd s hodnotami souřadnice  $a^*$  (–0,823) nebo s hodnotami měrného úhlu barevného tónu v barevném prostoru CIELCH  $h_{ab}$  (0,753), dále korelace obsahu K a Na s hodnotami  $h_{ab}$  (0,803 a 0,834). U slunečnicových medů jde o korelace mezi hodnotami souřadnice  $L^*$  a obsahem Cu (0,82), mezi hodnotami chroma  $C_{ab}^*$  a obsahem Ca a Mn (–0,71, 0,82) nebo mezi obsahem Zn a hodnotami souřadnice  $a^*$  (0,78). U pohankových medů pak korelace hodnot  $L^*$ ,  $b^*$  nebo  $C_{ab}^*$  a obsahu Zn s hodnotami korelačního koeficientu 0,819, 0,825 a 0,825. U lučních medů je zajímavá korelace obsahu Mg s hodnotami souřadnice  $a^*$  nebo hodnotou  $h_{ab}$  (0,852, 0,834), u maliníkových medů korelace hodnot souřadnice  $a^*$  nebo souřadnice  $b^*$  s obsahem Ni (0,804, 0,798)<sup>19</sup>. U indických medů<sup>21</sup> byly popsány další těsnější korelace (Pearsonův kore-

J. Šubert

Dušínova 1512/42, 664 34 Kuřim

doc. RNDr. Jozef Kolář, CSc. (✉)

Ústav aplikované farmacie

Farmaceutická fakulta, Masarykova univerzita

Palackého třída 1946/1, 612 00 Brno

e-mail: kolarj@pharm.muni.cz

J. Čižmárik

Katedra farmaceutickej chémie FaF

Univerzita Komenského v Bratislave, Slovenská republika

Tab. 1. Těsnější korelace mezi parametry získanými měřením barevnosti medů v barevných prostorech CIE a obsahem některých kovů v medech

| Původ medů                      | Počet vzorků | Proměnné             | Pearsonův korelační koeficient |
|---------------------------------|--------------|----------------------|--------------------------------|
| Rumunské medy <sup>9)</sup>     |              |                      |                                |
| akátové                         | 6            | K, YI <sup>a)</sup>  | -0,890                         |
|                                 |              | Mn, L*               | 0,996                          |
|                                 |              | Na, a*               | -0,908                         |
| slunečnicové                    | 6            | Ca, a*               | -0,98                          |
| pohankové                       | 6            | Cd, YI <sup>a)</sup> | 0,896                          |
| Indické medy <sup>21)</sup>     | 30           | Cd, L*               | -0,87                          |
|                                 |              | Fe, L*               | -0,95                          |
|                                 |              | Mn, a*               | -0,89                          |
|                                 |              | Pb, L*               | -0,91                          |
|                                 |              | Pb, b*               | -0,90                          |
|                                 |              | Zn, L*               | -0,99                          |
|                                 |              | Zn, b*               | -0,90                          |
| Malajsijské medy <sup>22)</sup> | 7            | K, L*                | -0,94                          |

a) Index žlutosti

Tab. 2. Těsnější korelace mezi hodnotami rozdílu absorbance vodných roztoků medů při 450 a 720 nm s obsahem některých kovů v medech

| Původ medů                      | Počet vzorků | Druhá proměnná | Pearsonův korelační koeficient |
|---------------------------------|--------------|----------------|--------------------------------|
| Maďarské medy <sup>23)</sup>    | 24           | Cu             | 0,900                          |
|                                 |              | K              | 0,879                          |
|                                 |              | Mg             | 0,929                          |
| Maďarské medy II <sup>24)</sup> | 12           | Mg             | 0,961                          |
|                                 |              | Zn             | 0,964                          |

lační koeficient) obsahu Cd se souřadnicí  $b^*$  (-0,82), Cu s  $L^*$  (0,80), Fe a Mn s  $b^*$  (-0,81 a -0,84), Mn s  $L^*$  (-0,82), Pb a Zn s  $a^*$  (-0,85 a -0,83). Těsnější korelace parametrů barevného prostoru CIELAB a obsahu některých kovů ve španělských medech počítané z většího objemu vzorků medů jsou popsány ve studii<sup>6)</sup>.

V rámci měření barevnosti medů jako jejich absorbance při určitých vlnových délkách ve viditelné spektrální oblasti vedl k těsnějším korelacím s obsahem kovů v medech častěji než jiné možnosti rozdíl absorbance při 450 nm a 720 nm (tabulka 2 a text pod ní).

Z méně těsných korelací hodnot rozdílu absorbance roztoků medů při 450 nm a 720 nm s obsahem kovů lze u maďarských medů<sup>23)</sup> zmínit korelace s obsahem Ca, Fe a Na (korelační koeficient 0,845, 0,841 a 0,713). U maďarských medů II<sup>24)</sup> korelace s Ca a Fe (korelační koeficient 0,842 a 0,823) a u jiných maďarských medů<sup>25)</sup> korelace s Mg a Mn s korelačním koeficientem 0,771 a 0,769 (vždy šlo o korelační koeficient Pearsonův).

U polských medů byla těsnost korelace obsahu Fe a obsahu Fe v hydrofobní frakci medů s jejich optickou hustotou při 420 nm popsána Spearmanovým korelačním koeficientem 0,883 a 0,900<sup>18)</sup>.

Absorbance vodných roztoků medů měřená při 635 nm bývá obvykle přepočítávána do stupnice barevnosti

medů podle Pfunda<sup>26)</sup>. Ze vztahů takto získaných hodnot a obsahu kovů v medech je třeba zmínit korelaci s obsahem Fe v marockých medech (Pearsonův korelační koeficient 0,705)<sup>27)</sup>, s obsahem K a Mg v malajsijských medech (Spearmanův korelační koeficient 0,781 a 0,779)<sup>28)</sup> a korelaci s obsahem Mg v rumunských medech (Pearsonův korelační koeficient 0,84)<sup>29)</sup>. Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu s použitím hodnot Pfunda (mm) získaných jiným postupem ukazují, že i s tato proměnná může vést k těsnějším korelacím. U argentinských medů byl Pearsonův korelační koeficient s obsahem K 0,964<sup>30)</sup>, u indických medů byl z 30 vzorků Pearsonův korelační koeficient s obsahem Cd, Fe, Pb a Zn 0,87, 0,99, 0,89 a 1,00<sup>21)</sup>.

Těsné korelace mezi výsledky instrumentálního měření barevnosti a výsledky stanovení obsahu kovů v medech nejsou tak časté jako těsné korelace s výsledky stanovení obsahu biologicky aktivních látek<sup>16)</sup> a stejně jako u nich určují barvu medu i další faktory, včetně podmínek jeho uchování<sup>31)</sup>. Přesto lze za předpokladu adekvátního rozpracování problematiky zvážit jejich využití k vývoji alternativních postupů pro rychlé stanovení obsahu některých kovů v medech, včetně kovů potenciálně toxických<sup>32)</sup> měřením barevnosti medů bez nutnosti náročnější úpravy vzorků. Zajímavé poznatky

by mohlo přinést využití parametrů barevného prostoru RGB<sup>20</sup>, který byl v této souvislosti dosud opomíjen.

**Střet zájmů:** žádný.

## Literatura

- Rana S., Mishra M., Yadav D., Subramani S. K., Katare C., Prasad, G. B. K. S.** Medicinal uses of honey: A review on its benefits to human health. *Prog. Nutr.* 2018; 20(Suppl.1), 5–14. doi: 10.23751/pn.v20i1-S.6394 (20. 9. 2021).
- Gündoğdu E., Çakmakçı S., Şat İ. G.** An overview of honey: its composition, nutritional and functional properties. *J. Food Sci. Eng.* 2019; 9, 10–14. doi:10.17265/2159-5828/2019.01.003 (27. 11. 2022).
- Lakhote M. S. M., Sawane A. P.** Review on physico-chemical nutritional and medical status of honey. *Int. J. Res. Biosci. Agric. Technol.* 2022; II(X), 163–179. [https://ijrbat.in/upload\\_papers/01062022034617E24\\_R23%20Lakhote.pdf](https://ijrbat.in/upload_papers/01062022034617E24_R23%20Lakhote.pdf) (3.1.2023).
- Shah K., Chhabra S., Chauhan N. S.** Chemistry and pharmacology of honey. *Pharmacognosy Res.* 2022; 14, 356–359. <https://www.phcogres.com/article/2022/14/4/105530pres14453> (29. 11. 2022).
- Schuette H. A., Remy K.** Degree of pigmentation and its probable relationship to the mineral constituents of honey. *J. Am. Chem. Soc.* 1932; 54, 2909–2913. <https://doi.org/10.1021/ja01346a032> (4. 12. 2022).
- González-Miret M. L., Terrab A., Hernanz D., Fernández-Recamales M. Á., Heredia F. J.** Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. *J. Agric. Food Chem.* 2005; 53, 2574–2580. <https://doi.org/10.1021/jf048207p> (4. 12. 2022).
- Pohl P., Sergiel I., Stecka H.** Determination and fractionation of metals in honey. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2009; 39, 276–288. <https://doi.org/10.1080/10408340903001250> (4. 12. 2022).
- Solayman M., Islam M. A., Paul S., Ali Y., Khalil M. I., Alam N., Gan S. H.** Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: A comprehensive review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2016; 15, 219–233. [https://researchmgt.monash.edu/ws/portalfiles/portal/348012280/345788507\\_oa.pdf](https://researchmgt.monash.edu/ws/portalfiles/portal/348012280/345788507_oa.pdf) (4. 12. 2022).
- Machado De-Melo A. A., Almeida-Muradian L. B. D., Sancho M. T., Pascual-Maté A.** Composition and properties of *Apis mellifera* honey: A review. *J. Apic. Res.* 2018; 57(1), 5–37. <http://dx.doi.org/10.1080/00218839.2017.1338444> (4. 12. 2022).
- Pauliuc D., Dranca F., Oroian M.** Antioxidant activity, total phenolic content, individual phenolics and physicochemical parameters suitability for Romanian honey authentication. *Foods* 2020; 9(3), 306. <https://doi.org/10.3390/foods9030306> (11. 12. 2022).
- Pohl P., Sergiel I.** Direct determination of the total concentrations of copper, iron and manganese and their fractionation forms in freshly ripened honeys by means of flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* 2010; 168, 9–15. <https://doi.org/10.1007/s00604-009-0266-8> (11. 12. 2022).
- Brudzynski K., Sjaarda C. P.** Colloidal structure of honey and its influence on antibacterial activity. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2021; 20, 2063–2080. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12720> (11. 12. 2022).
- Miguel M. G., Faleiro L., Antunes M. D., Aazza S., Duarte J., Silvério A. R.** Antimicrobial, antiviral and antioxidant activities of “água-mel” from Portugal. *Food Chem. Toxicol.* 2013; 56, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.02.007> (18. 12. 2022).
- Persson I.** Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* 2010; 82, 1901–1917. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-10-22> (20. 12. 2022).
- Šubert J., Kolář J., Čizmarík J.** Barevnost a antioxidační aktivita medů. *Čes. slov. Farm.* 2022; 71, 20–26.
- Šubert J., Kolář J., Čizmarík J.** Barevnost a obsah některých biologicky aktivních látek v medu. *Čes. slov. Farm.* 2022; 71, 127–134.
- Townsend G. F.** Optical density as a means of colour classification of honey. *J. Apic. Res.* 1969; 8(1), 29–36. <https://doi.org/10.1080/00218839.1969.11100215> (16. 12. 2022).
- Pohl P., Stecka H., Greda K., Jamroz P.** Determination of the hydrophobic fraction of Ca, Fe, Mg and Zn in dark color honeys using solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 2012; 23, 1098–1103. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000600014> (18. 12. 2022).
- Scripca L. A., Amarei S.** The influence of chemical contaminants on the physicochemical properties of unifloral and multifloral honey. *Foods* 2021; 10(5), 1039. <https://doi.org/10.3390/foods10051039> (20. 12. 2022).
- Ohta N., Robertson A. R.** *Colorimetry: Fundamentals and applications.* Chichester: Wiley 2005.
- Nayik G. A., Nanda V.** Physico-chemical, enzymatic, mineral and colour characterization of three different varieties of honeys from Kashmir valley of India with a multivariate approach. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2015; 65, 101–108. <https://doi.org/10.1515/pjfn-2015-0022> (3. 1. 2023).
- Ramly N. S., Sujanto I. S. R., Tang J. Y. H., Abd Ghani A., Alias N., Bakar M. F. A., Ngah N.** Correlation between the color lightness and sweetness of stingless bee honey with its minerals content. *J. Agrobiotechnology* 2021; 12, 88–96. <https://doi.org/10.37231/jab.2021.12.2.250> (26. 12. 2022).
- Bodó A., Radványi L., Kőszegi T., Csepregi R., Nagy D. U., Farkas Á., Kocsis M.** Quality evaluation of light- and dark-colored Hungarian honeys, focusing on botanical origin, antioxidant capacity and mineral content. *Molecules* 2021; 26(9), 2825. <https://doi.org/10.3390/molecules26092825> (30. 12. 2022).
- Kocsis M., Bodó A., Kőszegi T., Csepregi R., Filep R., Hoffmann G., Farkas Á.** Quality assessment of goldenrod, milkweed and multifloral honeys based on botanical origin, antioxidant capacity and mineral content.

- Int. J. Mol. Sci. 2022; 23(2), 769. <https://doi.org/10.3390/ijms23020769> (3. 1. 2023).
25. **Farkas Á., Balázs V. L., Kőszegi T., Csepregi R., Kerekes E., Horváth G., Szabó P., Gaál K., Kocsis M.** Antibacterial and biofilm degradation effects of Hungarian honeys linked with botanical origin, antioxidant capacity and mineral content. *Front. Nutr.* 2022; 9, 953470. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.953470> (30.12.2022).
26. Pfund scale. [https://www.sizes.com/units/pfund\\_scale.htm](https://www.sizes.com/units/pfund_scale.htm) (28. 9. 2021).
27. **El Menyiy N., Akdad M., Elamine Y., Lyoussi B.** Microbiological quality, physicochemical properties, and antioxidant capacity of honey samples commercialized in the Moroccan Errachidia region. *J. Food Qual.* 2020; Article ID 7383018. <https://doi.org/10.1155/2020/7383018> (26. 5. 2022).
28. **Lim A. R., Sam L. M., Gobilik J., Ador K., Choon J. L. N., Majampan J., Benedick S.** Physicochemical properties of honey from contract beekeepers, street vendors and branded honey in Sabah, Malaysia. *Trop. Life Sci. Res.* 2022; 33(3), 61. <https://doi.org/10.21315/tlsr2022.33.3.5> (1. 1. 2023).
29. **Pop I. M., Simeanu D., Cucu-Man S. M., Pui A., Albu A.** Quality profile of several monofloral Romanian honeys. *Agriculture* 2023; 13(1), 75. <https://doi.org/10.3390/agriculture13010075> (1. 1. 2023).
30. **Balbarrey G. P., Andrada A., Echazarreta J. U. A. N., Iaconis D. I. E. G. O., Gallez L.** Relationship between mineral content and color in honeys from two ecological regions in Argentina. In: *Color in Food*. Boca Raton: CRC Press 2012; 305–313.
31. **Piotraszewska-Pajak A., Gliszczyńska-Świątło A.** Directions of colour changes of nectar honeys depending on honey type and storage conditions. *J. Apic. Sci.* 2015; 59(2), 51–61. <http://dx.doi.org/10.1515/jas-2015-0019> (3. 1. 2023).
32. **Islam M. N., Khalil M. I., Islam M. A., Gan S. H.** Toxic compounds in honey. *J. Appl. Toxicol.* 2014; 34, 733–742. <https://doi.org/10.1002/jat.2952> (2. 1. 2023).