

Pest, Zala és Bács-Kiskun megyéből származó propolisz minták elemtartalmi összetétele**¹Soós Áron – ¹Reichenbach Réka – ¹Várallyay Szilvia – ¹Bódi Éva – ²Molnár Szabolcs – ¹Kovács Béla**¹Debreceni Egyetem Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar,
Élelmiszertudományi Intézet, Debrecen²Eszterházy Károly Egyetem,
Élelmiszertudományi és Borászati Tudásközpont, Eger
soos.aron@agr.unideb.hu**ÖSSZEFOGLALÁS**

Pest, Zala és Bács-Kiskun megyei településekről származó 61 nyers propolisz elemtartalmi összetételét határoztuk meg ICP-OES technikával. A vizsgált elemek közt szerepelt az Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr és a Zn. Az összesített eredmények alapján azt tapasztaltuk, hogy minden elem esetében az átlag magasabb a mediánhoz viszonyítva, ami annak tudható be, hogy a mintahalmaz kiugró értékeket tartalmazott, emellett nem tekinthető normális eloszlásúnak. Rendkívül nagy tartományt ölelnek fel a koncentrációk, a maximum és a minimum arányát tekintve hat elemnél ez 10 alatti, további hat elemnél 10–35,1 közötti, ugyanakkor a Zn esetében több mint 300. Az ANOVA alapján mindössze a B, K és S tartományban van különbség a megyék között, a többi elem tekintetében nincs szignifikáns különbség. Az átlagos koncentrációkat és a széles tartományt is figyelembe véve a következő sorrendet lehet felállítani: $K \geq Ca > P \geq S \geq Fe \geq Mg \geq Al > Zn \geq Na > Mn \geq B > Cu \geq Sr$. Emellett általánosságban megállapítható, hogy a vizsgált elemek közel azonos vagy bizonyos esetekben alacsonyabb eredményeket kaptunk, mint más kutatók.

Kulcsszavak: propolisz, elemtartalom, makroelemek, ICP-OES**SUMMARY**

The elemental content of 61 raw propolis samples from Pest, Zala and Bács-Kiskun county (Hungary) were analyzed by ICP-OES. The content of Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr and Zn were measured in the samples. Median is higher than mean in all cases based on the summarized results. It can be explained by the outliers, moreover it has a non-normal distribution. The concentrations are in an extremely wide range, the ratio of the maximum and minimum is under 10 in case of six elements, between 10 and 35.1 in the case of other six elements, and more than 300 in case of Zn. Significant differences are between counties only in the case of B, K and P based on ANOVA. Other elements have no significant differences. The following order can be set up based on the mean concentrations and the wide ranges: $K \geq Ca > P \geq S \geq Fe \geq Mg \geq Al > Zn \geq Na > Mn \geq B > Cu \geq Sr$. Moreover it can be established, that the measured concentrations are near the same or in some cases lower than in other publications.

Keywords: propolis, elemental content, macroelements, ICP-OES**BEVEZETÉS**

A propolisz az *Apis mellifera* L. méhek gyantaszzerű terméke, melyet a növények rügyeiről, leveléről, kérgeiről, illetve nedvéből összehordott anyag feldolgozásával állítanak elő (Valencia et al. 2012). A kaptáron belül elsősorban ragasztóanyagként, a kaptár réseinek tömítésére hasznosítja a méhcsalád, de az antimikrobás hatásai is lényegesek (Halmágyi és Keresztesi 1991). Számos előnyös biológiai hatással rendelkezik, többek között antioxidáns hatású, gyulladáscsökkentő, antibakteriális illetve antivirális (Viuda-Martos et al. 2008). A propolisz kémiai összetétele rendkívül változatos. Általánosságban elmondható, hogy 50–60% gyantát és balzsamot, 30–40% méhviaszt, 5–10% illóolajat, 5% pollent, illetve egyéb kisebb mennyiségben jelen lévő komponenseket tartalmaz, mint a vitaminok vagy az ásványi anyagok (Barth et al. 2013). Az összetételét befolyásolhatja a növényvilág, a földrajzi eredet vagy az éghajlat. Az egyes területekről gyűjtött propoliszok között különbség mutatható ki a szerves komponensek tekintetében, mely elsősorban a terület növényvilágával áll összefüggésben (Aliboni 2014). Ugyanakkor azt találták, hogy a vizsgált főbb kémiai komponensek arányát nem befolyásolta a gyűjtési ideje, ami azt mutatta, hogy elsősorban ugyanarról a növényről gyűjtöt-

ték a méhek a propoliszt, ugyanakkor a biológiai aktivitásában (antioxidáns és sejtburjánzást gátló hatásában) volt különbség az évszak függvényében (Valencia et al. 2012).

A földrajzi és botanikai eredetet számos élelmiszer esetében jelenti a kutatás tárgyát, mint pl. a borok (Galgano et al. 2008, Martin et al. 2012, Geana et al. 2013) mézek (Necemer et al. 2009, Chudzinska és Baralkiewicz 2010) teafüvek (Pilgrim et al. 2010) vagy tökmagolaj (Joeblst et al. 2010) esetében, de a propolisz is ide sorolható.

Propolisz esetében számos módszert használtak már eredetazonosítási célra, mint pl. képelemzéses vékonyréteg-kromatográfiát (Sárbu és Mot 2011), reflexiós spektroszkópiát (Mot et al. 2010), illó komponensek vizsgálatát (Cheng et al. 2013), fiziko-kémiai tulajdonságait (Park et al. 2002), illetve előszeretettel használják az elkülönítésre a makro- és mikroelem-tartalmát.

Gong et al. (2012) 31 kínai és egy az Egyesült Államokból származó propolisz elkülönítését végezte el azok Ca, Al, Mg, K, Fe, Na, Zn, Mn, Pb, Sr és Cd tartalma alapján. Cantarelli et al. (2011) argentin propolisz minták eredet-azonosítására használta azok Br, Co, Cr, Fe, Rb, Sb, Sm, és Zn koncentrációját.

Többen (Conti és Botré 2001, Formicki et al. 2013) úgy találták, hogy a propolisz egyéb méhészeti termékek mellett használható környezeti indikátorként, ugyanis a méhek akár 7 km² területet is bejárhatnak a kaptár körül. Ezek közt kiemelt szerepe van a nehézfémeknek, azon belül a toxikus elemeknek.

Az elemtartalom-meghatározásra számos technika létezik (TXRF, FAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS, NAA), melyek közül kiemelendő az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES). Ez a technika elsősorban az alacsony kimutatási határainak, rövid mérési idejének és viszonylag jó szelektivitásának köszönhetően használják legfőképpen a makro- és mikroelemek meghatározására (Boss és Fredeen 2004).

Ebben a tanulmányban Zala, Pest és Bács-Kiskun megyéből származó 61 propolisz minta makro- és mikroelem-tartalmát határoztuk meg ICP-OES-sel. A vizsgált elemek közt szerepelt az Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, valamint a Zn. Az eredményeket összehasonlítottuk más szakirodalmi eredményekkel, illetve a megyékben mért elemkoncentrációkat összevetettük egymással.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A kalibráló oldatok elkészítésére és a minták hígítására 18,2 MΩ cm ellenállású ionmentes vizet használtunk (MilliQ, Millipore Corp., Bedford, MA, USA). A kalibrálósort 1000 mg/L koncentrációjú monoelemes törzsoldatokból állítottuk össze (Scharlau, Barcelona, Spanyolország). A roncsoláshoz elemanalitikai tisztaságú salétromsavat (65%) és hidrogén-peroxidot (30%) használtunk. (Scharlab S. L. Sentmenat, Spanyolország).

Összesen 61 nyers propolisz mintát vizsgáltunk, melyek az Országos Magyar Méhészeti Egyesület közvetítésével kaptunk. Ezek évek óta működő álló méhészetekből származnak, a begyűjtést a méhészek végezték 2014-ben. Ebből 18 minta származott Zala, 24 minta Pest, 19 minta pedig Bács-Kiskun megyei településekről.

A mintákat folyékony nitrogénnel lefagyasztottuk, majd dörzsmozsárban homogenizáltuk, ezt követően mikrohullámú roncsolással készítettük elő. A mintaátbocsátási képesség javítása céljából „vessel-inside-vessel” módszert alkalmaztunk. A propoliszokból 0,1 g-ot mértünk be kvarccsőbe, melyhez 2 ml cc. HNO₃-at adtunk és egy éjszakát állni hagytuk. Másnap 0,6 ml 30%-os H₂O₂-t adtunk hozzá, majd teflonszalaggal lezártuk a kvarccsöveket. A teflonedényekbe helyeztük a kvarccsöveket, edényenként három csövet. A megfelelő hőmérsékletszabályozás, a roncsolódás hevességének lassítása, illetve a nyomáskiegyenlítés érdekében 10 ml desztillált vizet raktunk a teflonedény és a kvarccsövek közé. Ezt követően a teflonedényeket lezártuk és a mikrohullámú roncsolóba (Milestone Start D, Milestone Srl, Sorisole, Italy). helyeztük őket. A roncsolás paraméterei a következők voltak: 15 perc alatt felmelegítés 180 °C-ra, 20 perc 180 °C-on tartás, ezt követően 60 perc ventilláció. A roncsolatot végül 10 ml-re egészítettük ki desztillált vízzel, ebből végeztük a mérést. A mintákból 3 párhuzamos előkészítése és mérése történt.

A meghatározás egy Thermo Scientific iCAP 6300 Dual view induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel (ICP-OES) történt (Bréma, Németország). A főbb beállítási paramétereket és a vizsgált elemek meghatározásához használt hullámhosszak az 1–2. táblázat tartalmazza. A mérések helyességének igazolására körvizsgálatból (Wageningen Evaluating Program for Analytical Laboratories) származó rizsszalma (*Oryza sativa*) (2008.2/3) elemtartalmi összetételét is meghatároztuk a fent leírt módszer alapján és összevetettük a jelentésben közölt értékekkel.

1. táblázat

Az ICP-OES főbb mérési paraméterei

Paraméterek(1)	Értékek(2)
RF teljesítmény(3)	1350 W
Plazmagáz áramlási sebesség(4)	12 L/min
Porlasztógáz áramlási sebesség(5)	1 L/min
Segédgáz áramlási sebesség(6)	1 L/min
Mintafelvívási sebesség(7)	50 rpm
Plazmamegfigyelés(8)	axiális(9)
Integrálási idő(10)	10 sec
Porlasztó típusa(11)	koncentrikus(12)
Porlasztókamra típusa(13)	ciklonos(14)

Table 1: Main parameters of ICP-OES

Parameters(1), Values(2), RF power(3), Plasma gas flow rate(4), Nebuliser gas flow rate(5), Auxiliary gas flow rate(6), Sample uptake flow rate(7), Plasma view(8), Axial(9), Integration time(10), Type of nebuliser(11), Concentric(12), Type of spray chamber(13), Cyclonic(14)

2. táblázat

Az elemtartalom meghatározásához használt hullámhosszak

Elemek(1)	Hullámhossz (nm)(2)
Al	394,401
B	208,959
Ca	315,887
Cu	324,754
Fe	238,204
K	766,490
Mg	279,079
Mn	257,610
Na	588,995
P	185,942
S	182,034
Sr	407,771
Zn	213,856

Table 2: Wavelengths used in elemental analysis

Elements(1), Wavelengths (nm)(2)

Az adatok értékelése SPSS 22 statisztikai programmal készült. Leíró statisztikai elemzést, illetve egytényezős variancia-analízist (ANOVA) és Tukey tesztet végeztünk.

EREDMÉNYEK

A mérés minőségének igazolása érdekében körvizsgálatból származó rizsszalma elemtartalmi összetételét is meghatároztuk, melyet összevetettük a jelentésben közölt értékekkel (3. táblázat). A mért értékek jó egyezést mutatnak a mások által mért értékekkel.

3. táblázat

Körvizsgálatból származó rizsszalma jelentésben közölt és mért értékei

Elemek(1)	Jelentésben közölt érték (átlag±szórás)(2)	Mért érték (átlag±szórás)(3)
Al* (mg/kg)	100,3±9,29	114±3
B (mg/kg)	11,1±4,11	13,1±0,3
Ca (g/kg)	3,26±0,236	3,00±0,01
Cu (mg/kg)	2,97±0,353	3,01±0,06
Fe (mg/kg)	172±30,1	178±10
K (g/kg)	15,7±1,34	15,0±0,3
Mg (g/kg)	1,16±0,09	1,14±0,01
Mn (mg/kg)	327±47,3	353±6
Na (mg/kg)	88,0±16,28	97,6±1,8
P (g/kg)	0,776±0,0445	0,822±0,012
S (g/kg)	0,810±0,0582	0,936±0,008
Sr (mg/kg)	12,3±1,00	12,5±0,3
Zn (mg/kg)	17,3±2,32	18,2±0,5

Megjegyzés: * savoldható vagy úgynevezett teljes tartalom

Table 3: Reported and measured results of rice straw from an interlaboratory comparison

Elements(1), Reported results (mean±standard deviation) (2), Measured results (mean±standard deviation) (3), Note: * acid extractable or so-called total content

A vizsgált propolisz minták (n=61) mért koncentrációinak leíró statisztikai értékeit a 4. táblázat tartalmazza. Ez kitér az egyes megyékből származó minták (Zala, Pest és Bács-Kiskun) statisztikai jellemzőire, valamint az összesítést is tartalmazza. A statisztikai jellemzők közt szerepel az átlag, a medián, a szórás, a minimum, illetve a maximum.

A 4. táblázat alapján elmondható, hogy a legtöbb elem esetében az értékek széles tartományban fordulnak elő a mintákban. Ez nemcsak a 61 propoliszról állapítható meg összességében, hanem megyén belül is nagy eltérések vannak. Az összesítést (n=61) figyelembe véve az Al, B, K, Mg, P és a S esetében a maximum és a minimum érték közötti arány kevesebb, mint 10-szeres, tehát egy nagyságrenden belül vannak a koncentrációik. Ezzel szemben a Ca, Cu, Fe, Mn, Na és a Sr esetében ez az arány 10 és 35,1 közé esik, a vas esetében a legnagyobb és a legkisebb koncentrációjú minta között 35,1-szeres különbség van. Külön kiemelendő a cink, amelyik elemnél több kiugró minta (a maximum 1630 mg/kg) miatt ez az arány több mint 300-szoros.

Mindegyik elemnél megállapítható, hogy a medián magasabb, mint az átlag, ami annak az eredménye, hogy kiugróan magas értékeket tartalmaz a halmaz. Ugyanakkor nem csak 1–1 kiugró értékről van szó, illetve nem ugyanahhoz a megyéhez köthetőek a kimagasló koncentrációk. Emiatt nem tekinthető normális eloszlásúnak a mintahalmaz.

Az egytényezős variancia-analízis (ANOVA) alapján (P<0,05) szignifikáns különbség van a csoportok bór, kálium és foszfor koncentrációja közt. A Tukey teszt alapján a bórtartalom szempontjából Bács-Kiskun megye szignifikánsan elkülönül a másik két megyétől, a káliumtartalom szignifikánsan nagyobb a Pest megyéből származó mintákban Zalához és Bács-Kiskun megyéhez képest, míg a foszfortartalom alapján szignifikánsan elkülönül Pest és Bács-Kiskun megye egymástól, ugyanakkor Zala megyétől nem. A többi elem

szempontjából nincs szignifikáns különbség a vizsgált elemek tekintetében az egyes megyékből származó minták közt.

Az általunk vizsgált propoliszokban átlagosan a legnagyobb mennyiségben a kálium van jelen, alig kisebb koncentrációval a kalcium követi. Közel azonos koncentrációban fordul elő benne a foszfor, a kén és a vas. Ezt követi a magnézium, az alumínium, a cink és a nátrium. Átlagosan 10 mg/kg alatti koncentrációban a bór, a réz és a stroncium következik. Ugyanakkor a sorrend nagyban eltérhet az egyes mintákon belül, mivel széles tartományon belül változik az elemek koncentrációja és sok esetben a kiugró értékek nagyban megváltoztathatják ezt a sorrendet. Ezek figyelembe vételével a következő sorrendet lehet felállítani:

$K \geq Ca > P \geq S \geq Fe \geq Mg \geq Al > Zn \geq Na > Mn \geq B > Cu \geq Sr$.

A kálium Cvek et al. (2008) és Gong et al. (2012) adatai alapján csak a 2. illetve a 3. leggyakoribb elem a propoliszokban, viszont a nagyságrendje megegyezik az általunk mért értékekkel (314–1894 mg/kg és 507–1116 mg/kg). Bonvehi és Bervejo (2013) eredményei szerint ugyancsak a 2. leggyakoribb elem, viszont a koncentrációja jóval magasabb (735–4790 mg/kg). A kalcium a legtöbb tanulmányban a leggyakoribb elem a propoliszban, ugyanakkor a mi eredményeink szerint valamivel alacsonyabb koncentrációban fordul elő (617±435; 235–3150 mg/kg), mint a kálium. Dél-spanyolországi mintákban valamivel magasabb (1773–6683 mg/kg), a horvát (400–3173 mg/kg) és kínai (403–2637 mg/kg) mintákban közel azonos koncentrációban fordult elő (Cvek et al. 2008, Gong et al. 2012, Bonvehi és Bervejo 2013). A foszfor nagyságrendje megegyezik Bonvehi és Bervejo (2013) tanulmányában közölt értékekkel, melynek átlaga és szórása 404±157 mg/kg, minimuma és maximuma pedig 171–627 mg/kg, viszont ugyanezekben a mintákban a kén valamivel magasabb, 671±236 mg/kg koncentrációban fordul elő.

Az irodalmi adatokkal összehasonlítva a vasat, Cantarelli et al. (2011) jóval szűkebb tartományban kapott értékeket (400–1945 mg/kg), a maximális koncentrációja valamivel nagyobb, ugyanakkor az általunk mért legkisebb koncentráció egy nagyságrenddel alacsonyabb. Ugyanezt támasztják alá Gong et al. (2012) (310–2125 mg/kg) és Bonvehi és Bervejo (2013) (312–1270 mg/kg) eredményei is. A magnézium Cvek et al. (2008) adataival jó egyezést mutat (101–463 mg/kg), a dél-spanyolországi és kínai mintákhoz képest viszont valamivel alacsonyabb (301–1405 mg/kg, illetve 134–1129 mg/kg) (Gong et al. 2012, Bonvehi és Bervejo 2013). Az alumínium szintén jellemzően alacsonyabb, mint más irodalmi adatok (154–604 mg/kg, 426–1959 mg/kg, illetve 308–482 mg/kg) (Cvek et al. 2008, Gong et al. 2012, Bonvehi és Bervejo 2013). Az argentin propoliszok cinktartalma jellemzően alacsony (11,0–105 mg/kg), a kínai és a dél-spanyol jellemzően magasabb (44–386, illetve 163–1364 mg/kg) (Gong et al. 2012, Bonvehi és Bervejo 2013), viszont nincs nagy különbség a minimális és maximális mért koncentráció közt. Ezzel szemben az általunk mért eredményekhez hasonlóan a horvát propoliszokban több nagyságrendnyi különbség is lehet a minták közt (80,1–9326 mg/kg) (Cvek et al. 2008), ugyanakkor mi ilyen magas kiugró értéket nem mértünk egy propoliszban sem.

A vizsgált propolisz minták leíró statisztikai jellemzői (mg/kg)

Megyék(1)	Elemek(2)	Átlag(3)	Medián(4)	Szórás(5)	Minimum	Maximum
Zala (n=18)	Al	111	104	42	58,0	197
	B	4,51	4,56	1,09	2,81	6,71
	Ca	500	492	144	280	803
	Cu	1,31	1,18	0,53	0,79	2,55
	Fe	153	142	70	73,2	350
	K	659	653	110	477	976
	Mg	129	122	33	85,5	211
	Mn	6,06	5,50	1,98	4,02	11,4
	Na	28,4	21,7	18,7	10,9	71,1
	P	238	232	53	164	346
	S	213	184	92	135	479
Pest (n=24)	Sr	1,35	1,23	0,59	0,54	3,01
	Zn	153	45,2	377	15,7	1630
	Al	152	115	108	48,7	423
	B	5,12	4,91	1,76	2,07	10,5
	Ca	711	537	608	235	3150
	Cu	2,32	1,58	1,74	0,67	6,75
	Fe	209	174	125	61,7	485
	K	1040	918	508	478	2370
	Mg	181	180	87	70,0	365
	Mn	5,90	5,28	3,70	1,84	15,6
	Na	34,3	26,8	30,0	9,09	157
Bács-Kiskun (n=19)	P	207	188	88	89,9	468
	S	228	230	92	90,9	405
	Sr	2,19	1,53	1,46	0,89	6,02
	Zn	91,5	50,5	166	5,36	853
	Al	113	84,2	67	44,7	271
	B	6,31	6,11	2,18	2,98	10,4
	Ca	609	501	338	285	1470
	Cu	2,20	1,67	2,36	0,65	10,5
	Fe	222	118	281	36,8	1290
	K	759	718	254	475	1320
	Mg	175	140	92	82,5	457
Összesített(6) (n=61)	Mn	4,68	3,28	3,40	1,01	16,2
	Na	26,1	17,0	22,1	8,63	96,7
	P	284	263	116	133	539
	S	249	213	122	99,7	530
	Sr	1,63	1,12	1,66	0,38	7,61
	Zn	70,0	42,5	55,4	16,2	202
	Al	128	101	82	44,7	423
	B	5,31	5,03	1,84	2,07	10,5
	Ca	617	497	435	235	3150
	Cu	1,99	1,31	1,76	0,65	10,5
	Fe	196	144	179	36,8	1290
Összesített(6) (n=61)	K	840	718	387	475	2370
	Mg	164	140	79	70,0	475
	Mn	5,57	4,99	3,19	1,01	16,2
	Na	30,0	24,2	24,5	8,63	157
	P	240	219	94	89,9	539
	S	230	209	101	90,9	530
	Sr	1,77	1,29	1,36	0,38	7,61
	Zn	103	48,6	230	5,36	1630

Table 4: Descriptive statistics of the analysed propolis samples (mg kg⁻¹)

Counties(1), Elements(2), Average(3), Median(4), Standard deviation(5), Summarized(6)

A nátriumtartalom az eredményeinkhez hasonlóan többnyire egyéb tanulmányokban is alacsony. Cvek et al. (2008) 31,2 és 102 mg/kg közötti, Bonvehi és Bervejo (2013) 93–225 mg/kg közötti nátriumtartalmat mért. Ebből a nagyságrendből viszont kilóg a kínai

propolisz, ugyanis akár 1708 mg/kg nátrium is előfordul bennük Gong et al. (2012) eredményei alapján. A mangán jellemzően 100 mg/kg alatt volt a rendelkezésre álló tanulmányokban, csakúgy, mint az általunk mért mintákban. A bór többnyire ennél is alacsonyabb,

4,42–51,3 mg/kg, illetve 4,21–14,9 mg/kg (Cvek et al. 2008, Bonvehi és Bervejo 2013), mely hasonló az általunk mért értékekhez. A réz Gong et al. (2012) és Bonvehi és Bervejo (2013) eredményekre hasonlít leginkább, Cvek et al. (2008) eredményei alapján valamivel magasabb koncentrációban fordul elő, 3,12–62,4 mg/kg tartományban. Az általunk vizsgált elemek közt a stroncium volt jelen a legkisebb koncentrációban, mely hasonló mind a horvát, mind a kínai propoliszban mért eredményekhez (Cvek et al. 2008, Gong et al. 2012).

Általánosságban megállapítható, hogy a vizsgált elemek közel azonos vagy bizonyos esetekben alacsonyabb eredményeket kaptunk, mint más kutatók.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az Emberi Erőforrások Minisztériuma Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült. Köszönettel tartozunk az Országos Magyar Méhészeti Egyesület (OMME) közreműködéséért a propolisz minták begyűjtése kapcsán.

IRODALOM

- Aliboni, A. (2014): Propolis from Northern California and Oregon: Chemical Composition, Botanical Origin, and Content of Allergens. *Z. Naturforsch.* 69c: 10–20.
- Barth, O. M.–De Freitas, A. S.–Matsuda, A. H.–de Almeida-Muradian, L. B. (2013): Botanical origin and Artepillin-C content of Brazilian propolis samples. *Grana.* 52. 2: 129–135.
- Bonvehí, J. S.–Belmejo, F. J. O. (2013): Element content of propolis collected from different areas of South Spain. *Environmental Monitoring Assessment.* 185: 6035–6047.
- Boss, C. B.–Fredeen, K. J. (2004): Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. 3rd Edition. Perkin Elmer. USA.
- Cantarelli, M. A.–Camiña, J. M.–Pettenati, E. M.–Marchevsky, E. J.–Pellerano, R. G. (2011): Trace mineral content of Argentinean raw propolis by neutron activation analysis (NAA): Assessment of geographical provenance by chemometrics. *LWT- Food Science and Technology.* 44: 256–260.
- Cheng, H.–Qin, Z. H.–Guo, X. F.–Hu, X. S.–Wu, J. H. (2013): Geographical origin identification of propolis using GC–MS and electronic nose combined with principal component analysis. *Food Research International.* 51: 813–822.
- Chudzinska, M.–Baralkiewicz, D. (2010): 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.
- Conti, M. E.–Botrè, F. (2001): Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environ. Monit. Assess.* 69: 267–282.
- Cvek, J.–Medic-Saric, M.–Vitalli, D.–Vedrina-Dragojevic, I.–Smit, Z. (2008): The content of essential and toxic elements in Croatian propolis samples and their tinctures. *Journal of Apicultural Research and Bee World.* 47: 35–45.
- Formicki, G.–Greń, A.–Stawarz, R.–Zyśk, B. – Gał, A. (2013) Metal Content in Honey, Propolis, Wax, and Bee Pollen and Implications for Metal Pollution Monitoring. *Polish Journal of Environmental Studies.* 22. 1: 99–106.
- Galgano, F.–Favati, F.–Caruso, M.–Scarpa, T.–Palma, A. (2008): Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *Food Science and Technology.* 41: 1808–1815.
- Geana, I.–Iordache, A.–Ionette, R.–Marinescu, A.–Ranca, A.–Culea, M. (2013): Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry.* 138: 1125–1134.
- Gong, S.–Luo, L.–Gong, W.–Gao, Y.–Xie, M. (2012): Multivariate analyses of element concentrations revealed the groupings of propolis from different regions in China. *Food Chemistry.* 134: 583–588.
- Halmágyi L.–Keresztesi B. (1991): *A Méhlegelő.* Akadémiai Kiadó. Budapest.
- Joebstl, D.–Bantonien, D.–Meisel, T.–Chatzistethis, S. (2010): Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. *Food Chemistry.* 123: 1303–1309.
- Martin, A. E.–Watling, R. J.–Lee, G. S. (2012): The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chemistry.* 133. 3: 1081–1089.
- Moț, A. C.–Soponar, F.–Sârbu, C. (2010): Multivariate analysis of reflectance spectra from propolis: geographical variation in Romanian samples. *Talanta.* 81. 3: 1010–1015.
- Necemer, M.–Kosir, I. J.–Kump, P.–Kropf, U.–Jamnik, M.–Bertoncelj, J.–Ogrinc, N.–Golob, T. (2009): Application of total reflection X-ray spectrometry in combination with chemometric methods for determination of the botanical origin of Slovenian honey. *J. Agric. Food Chem.* 57: 4409–4414.
- Park, Y. K.–Alencar, S. M.–Aguar, C. L. (2002): Botanical origin and chemical composition of Brazilian propolis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 50: 2502–2506.
- Pilgrim, T. S.–Watling, R. J.–Grice, K. (2010): Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples. *Food Chemistry.* 118: 921–926.
- Sârbu, C.–Moț, A. C. (2011): Ecosystem discrimination and fingerprinting of Romanian propolis by hierarchical fuzzy clustering and image analysis of TLC patterns. *Talanta.* 85. 2: 1112–1117.
- Valencia, D.–Alday, E.–Robles-Pezeda, R.–Garibay-Escobar, A.–Galvez-Ruiz, J. C.–Salas-Reyes, M.–Jimenes-Estrada, M.–Velazquez-Contreras, E.–Hernandez, J.–Velazquez, C. (2012) Seasonal effect on chemical composition and biological activities of Sonoran propolis. *Food Chemistry.* 131: 645–651.
- Viuda-Matos, M.–Ruiz-Navajas, Y.–Fernández-López, J.–Pérez-Álvarez, J.A. (2008): Functional properties of honey, propolis, and royal jelly. *Journal of Food Science.* 73. 9: 117–124.

