

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND
TOIDUAINETE INSTITUUT

Termilise töötlemise mõju mee kvaliteedinäitajatele

Magistritöö

Ivan Špol

Juhendaja: Assistent Kaie Martverk, toidutehnoloogia õppetool

Toidutehnika ja tootearendus

Tallinn 2014

TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Faculty of Chemical and Materials Technology

Department of Food Processing

Heat treatment influence on honey's quality parameters

Master thesis

Ivan Špol

Food engineering and product development

TALLINN 2014

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.
Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite
tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja
mujalt pärinevad andmed on viidatud.

Autor: Ivan Špol

.....
(allkiri ja kuupäev)

Üliõpilase kood: 122238KATM

Töö vastab kehtivatele nõuetele:

Juhendaja: Kaie Martverk

.....
(allkiri ja kuupäev)

Kaitsmisele lubatud "....." 201.....a.

Toiduainete instituudi Toidutehnoloogia õppetooli juhataja professor Toomas Paalme

.....

SISUKORD

SISUKORD	4
ANNOTATSIOON.....	5
ABSTRACT	6
SISSEJUHATUS	7
1. TEOREETILINE OSA	9
1.1 MESILASTE ROLL JA MEE ÜLDISED OMADUSED	9
1.2 ÕIEMEE KOOSTIS	11
1.3 MEE SÄILITAMINE	14
1.4 FÜÜSIKALIS-KEEMILISED NÄITAJAD	15
1.4.1 Vabade hapete sisaldus	15
1.4.2. Hüdroksümetüülfurfuraal e. HMF	15
1.4.3 Fermendid ehk ensüümid	18
1.4.5 Elektrijuhtivus	21
1.4.6 Niiskus e. veesisaldus	22
1.5 MEE STANDARD	22
1.5.1. Füüsikalis-keemilised näitajad	23
1.5.2. Organoleptika	25
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	27
2.1 Materjalid ja meetodid	27
2.1.1 Mee niiskusesisaldus	27
2.1.2 Redutseerivate suhkrute ning sahharoosisisalduse määramine	28
2.1.3 Mee vabade hapete sisaldus ja pH	30
2.1.4. Diastaasiarv	30
2.1.5 HMF-i määramine	31
2.1.6 Mee õietolmu analüüs.....	32
2.1.7 Standardhälbe arvutamine	33
2.2 Tulemused ja arutelu	33
2.2.1 Mesi nr. 1	33
2.2.2 Mesi nr. 2	35
2.2.3. Mesi nr. 3	36
2.3. Praktilise osa kokkuvõte	38
2.4. Praktilise osa järeldused	44
KOKKUVÕTE	46
SUMMARY	48
KASUTATUD KIRJANDUS	50

ANNOTATSIOON

Töö ülesanne on uurida termilise töötlemise mõju mee põhikvaliteedinäitajatele (diastaasiarv ning HMF-i sisaldus). Samuti uuritakse mee päritolu ning koostise iseloomu mõju mee kvaliteedile üldiselt.

Antud probleem on oluline seetõttu, et mett on paremaks pakkimiseks vajalik termiliselt töödelda. See, millist mõju see meele võib avaldada, on antud töö suurim uurimisobjekt.

Töö koosneb teoreetilisest osast, kus keskendutakse mee olemusele, mee säilitamisvõimalustele ning mee kvaliteedinäitajatele. Samuti tuuakse välja seaduses kehtestatud normid, millele peab mesi vastama. Töö praktilises osas uuritakse konkreetsete meeproovide kvaliteedinäitajaid ning mee käitumist pärast termilist töötlemist.

Töö koosneb 46 leheküljest, 2 joonisest, 2 graafikust ja 14 tabelist.

ABSTRACT

The aim of current research is to observe the heat treatment influence on main quality parameters (diastase number and HMF content) of honey. Also honey origin and component parts will be described as important influence on honey quality.

Current work is important, because heat treatment is needed before honey packaging and which influence can it provide on honey quality is the biggest research aim of this work.

The work consists of theoretical part, which is concentrated on honey itself, it's conservation and quality parameters. Also rates which are written in a law are brought on.

In a practical part some particular honey's quality parameters are researched and their activity during and after heat treatment.

Work consists of 46 pages, 2 figures, 2 graphics and 14 tables.

SISSEJUHATUS

Mesi on toiduaine, mille maagilisest mõjust on ilmselt kuulnud igatüki. Külmetushaiguste raviks on igal perenaisel mitmeid retsepte, millede üheks koostisosaks on mesi. Mett armastavad kõik, kuid vähesed mõtlevad sellele, kuidas üks mesi jõuab purki, mida temaga vahepeal tehakse, kuidas töödeldakse ning kuidas see mee kvaliteeti mõjutab.

Üldiselt ei ole paljud kuulnud sellistest mõistetest nagu diastaasiarv või hüdroksümetüülfurfuraal. Tegelikult on antud ühendid tugevalt seotud mee kvaliteediga ning nende sisaldus on toote uurimise poolest väga oluline. Lisaks on meel veel hulgaliselt teisi parameetreid, mille järgi selle kvaliteeti hinnatakse. Suhkrusisaldus, vabade hapete arv ning ka organoleptilised näitajad on olulised iseloomustamiseks mee omadusi.

Siiski kõige tähtsamad kvaliteedinäitajad on diastaasiarv ja HMF-i sisaldus, mis on nagu ka teised parameetrid Eesti Vabariigi seadusega reglementeeritud. Need näitajad ei tohi norme ületada ükskõik, mis olekus või ükskõik, mis töötlemise tagajärjel. Meetootjad peavad mett pakkimise eesmärgil sageli vedelamaks muutma. Selleks mett kuumutatakse. Antud töö esmane eesmärk on uurida, millist mõju avaldab temperatuur HMF-ile ning diastaasile ning kokkuvõttes, kuidas see mõjutab meekvaliteeti.

Töö praktilises osas proovib autor selgitada, millist mõju avaldab kõrge temperatuur Eestis toodetud metele. Samas vastandab autor kuumutamist mikrolaineahjus töötlemisega ning püüab selgitada, kumb töötlemise viis mee kvaliteedile rohkem mõju avaldab.

Lähtuvalt tulemustest püüab autor selgitada, kas erinevatele meeliikidele mõjuvad töötlemisviisid sarnaselt või erinevalt ning kas mee koostis on kuidagi seotud erinevate algnäitajatega?

Töö esimene hüpotees- mee termiline töötlemine halvendab selle kvaliteeti.

Töö teine hüpotees- kuumutamine ning kiirgus mõjuvad mee ühe tugevusega.

Antud uurimistöö nõuab süvenemist teemakohasesse kirjandusse ning hulgaliselt katseid. Siinkohal sooviks avaldada tänu töö juhendajale Kaie Martverkile, tänu kellele said toimuda

kõik katsed sellises mahus, mis oli uurimistööks vajalik. Samuti oli juhendaja toeks praktiliste tööde materjalide otsimisel ning õigete meetodite valimisel.

1. TEOREETILINE OSA

1.1 MESILASTE ROLL JA MEE ÜLDISED OMADUSED

Kui looduses valitseb talverahu, on ka mesilased omamoodi talveunes. Nad ei ole unes, kuid ei ole ka aktiivsed. Talvel on mesilased tardunud ning uimases olekus. Nad virguvad siis, kui loodus hakkab pakkuma värsket söögipoolist. Lähteaineks õiemee valmistamisel on taimede eritatud nektar. Tugev pere võib seda korjata peameekorje ajal üle 5 kg päevas (Übi, 1997).

Piisavalt nektarit kogunud korjemesilane lendab tagasi tarru. Orienteerumiseks on ta jätnud meelde lennusuuna asendi päikese suhtes. Juba nektari korjamisel lisab mesilane sellele fermente, mis lagundavad sahharoosi lihtsuhkruteks, glükoosiks (viinamarjasuhkruks) ja fruktoosiks (puuviljasuhkruks). Mesilase teel tarru toimuvad meepõies keerulised protsessid, mille tulemusena väheneb nektari veesisaldus. Korjemesilane annab tarus nektari nõ. nooremale õele-tarumesilasele, kes töötleb seda esialgu 15-20 minutit, seejärel paneb nektari väikeste piiskadena kärjekannu seintele, et soodustada kiiremat aurustumist. Nektaris on sõltuvalt õhuniiskusest, taimeliigist, kellaajast jne. vett 40-80%, valminud mees aga vaid 15-20%. Seepärast ventileerivad mesilased tiibadega ja tõstavad nektarit ühtedest kannudest teistesse. Päeva jooksul korjatud koguse saab kindlaks määrata taru alla asetatud kaalu abil. Selle puudumisel võib saagi suuruse kindlaks teha õhtuse ventileerimise tugevuse järgi. Palju nektarit korjanud tugev pere sumiseb nagu ventilaator, töötades kolmes vahetuses 24 tundi ööpäevas. Nõrga pere lennuaugu juures on õhtul vaikus (Übi, 1997).

Kui mesi on valminud, kaanetavad mesilased kärjekannud õhukese vahakihi, mis takistab õhuniiskuse sattumist mee hulka. Nimelt on mesi (nagu ka suhkur ja sool) hügrokoopne, s.t kogub niiskust. See on mee omadus koguda õhust ja pakendimaterjalist veeauru ja säilitada seda endas. Protsessi kiirus on maksimaalne jahedas ja niiskes keskkonnas. Niiskuse imendamine põhjustab mee lahjenemist ning võib viia käärimiseni. Samas mõõdukalt kuivas keskkonnas võib mesi muutuda liialt tahkeks (Übi, 1997).

Mesilaste tööd iseloomustab näiteks see, et 1 kg mee tootmiseks peavad nad kuni 10 miljonit korda õitel käima. Muidugi külastavad mesilased hea saagi korral tarulähedasi õisi päeva

jooksul palju kordi. See oleneb nektarisaagist ja mesilaste arvust selles piirkonnas (Übi, 1997).

Tehnoloogiat mee valmistamiseks võib pidada äärmiselt heaks. Aastakümnetega toimuvad mees vaid väikesed muutused, kui seda jahedas hoida. Selle poolest erineb mesi inimeste valmistatud konservidest ja hoidistest. Isegi egiptuse püramiididest leitud mesi on tarvitamiskõlblik. Järelikult pole mee tootmisel mitte nektari kogumine kõige keerulisem, seda suudaksid ka inimesed teha. Kõige raskem on mee valmistamisel nektari töötlemine hästi säilivaks, suure toiteväärtusega bioaktiivseks aineks (Krabagias et al 2014).

Mee omadus takistada mikroorganismide kasvu on inimestele ammu teada. Naturaalmeel (erinevalt suhkrumeest) on tugevad antibakteriaalsed omadused. Suhkrumees hakkasid need rikkema 5-8 päeval. Antibakteriaalseid omadusi kasutatakse nahakahjustuste ja haavandite raviks. Tuberkuloosi tekitaja Kochi kepik elab mees mitte rohkem kui 24 tundi. Mee antibakteriaalsus on tingitud spetsiaalsest ensüümist glükoosoksüdaas, mille mesilased juurde lisavad. Glükoosoksüdaas muudab glükoosi glükoonhappeks. Samal ajal eraldub peroksiidi. Sellega, aga ka orgaaniliste hapete ja suhkrute kõrge kontsentratsiooni olemasoluga, võib põhjendada mee tugevat antibakteriaalsust (Kowalski 2013).

Tõhus on mee ja taimedega ravimine. Muidugi ei saavutata tulemusi nii kiiresti kui tablettide või süstidega, aga ka ebasoovitavaid kõrvalnähtusi on harvem. Mett kui täisväärtuslikku toidulisandit tuleb tarvitada eelkõige haiguste ennetamiseks, sest mesi tugevdab organismi, parandab ainevahetust, soodustab kudede taastumist, on põletikuvastase ja toniseeriva toimega (Kowalski 2013).

Meel on ka hallitusevastased (antimükoloogilised) omadused. Õhus leidub sageli palju seeneeoseid, mis toidule sattudes põhjustavad hallitust (Kowalski et al 2013).

1.2 ÕIEMEE KOOSTIS

Mesi sisaldab rohkem kui 400 komponenti. Mee keemiline koostis on väga keeruline ja sõltub piirkonna taimekooslusest. Mesi koosneb põhiliselt suhkrutest, peamiselt fruktoosist ja glükoosist, ning muudest ainetest, nagu orgaanilised happed, ensüümid ja mee kogumisel lisandunud tahked osakesed (Pasini et al 2013). Ühe pere poolt eri aastatel ühes ja samas kohas korjatud mesi võib olla väga erinevate omadusega. Ühel aastal annab rohkem saaki vaarikas, teisel mesikas, kolmandal valge ristik jne. Ka tugeva pere mee mitmed kvaliteedinäitajad on paremad kui samas kohas asuval nõrgal perel. Samuti võib suuresti erineda eri rassidesse (tumemesilane, itaalia, kraini) kuuluvate mesilaste mesi (Kowalski et al 2013).

Kõige üldisemalt võib öelda, et mesi on küllastunud suhkrulahus, milles on lisaks palju erinevaid toime-, maitse-, ja värvaineid. Erinevalt poesuhkrust sisaldab mesi põhiliselt fruktoosi ja glükoosi, mis on inimestele väga lihtsalt omastatavad ning annavad kiiresti jõudu ja energiat. Lisaks sellele on mees palju raviomadustega ensüüme ehk fermente, mis korrastavad ja ergastavad meie organismi (Zhou et al 2014).

Süsivesikud (glükoos, fruktoos, sahharoos, meletsitoos jne.) moodustavad 95-99% mee kuivainest. Mee fruktoosisisaldus võib varieeruda piirides 31 – 44% ja glükoosisisaldus 23 – 41% ehk keskmiste järgi 38% fruktoosi ja 30% glükoosi. Kokku oleks siis fruktoosi-glükoosi keskmiste summa 68% ja keskmine fruktoosi/glükoosi suhe 1.2 (Przybylowsky, Wilczynska, 2001). Suhteliselt suure glükoosisalduse korral (kui fruktoosi ja glükoosi suhe on väike) kristalliseerub mesi kiiresti. Sahharoosisisaldus iseloomustab mee küpsust. Kärgedes olevas kaanetatud mees leidub seda 10-15%, kaanetatud mees sahharoosi peaaegu pole. Mesilased lõhustavad selle fruktoosiks ja glükoosiks (Zhou et al 2014).

Mees sisalduvad fermentid lõhustavad keerulisi molekule lihtsamateks. Ka fermentide sisalduse poolest on mesi teiste toiduainete seas esikohal. Kõige tähtsam ferment on invertaas, mis muudab sahharoosi fruktoosiks ja glükoosiks. Mesilased lisavad invertaasi süljenäärmete eritisena nektari töötlemisel. Jahedavõitu niiske ilmaga lisatakse invertaasi rohkem. Diastaas on üks mees sisalduvatest fermentidest, mis lõhustab tärklisi. Gote ühikutes määratav diastaasarv iseloomustab mee võimet hüdrolyüsida tärklise vesilahust. See on üks põhilisi

mee kvaliteedi näitajaid. Naturaalse mee diastaasarv on 0 kuni 60 ühikut, keskmiselt 15. Ühe aasta jooksul jahedas kohas seismisel väheneb see umbes 35%. Vähem tähtsatest fermentidest sisaldab mesi katalaasi (lagundab vesinikülilhapendit), lipaasi (lagundab rasvu) jne.

Tuleb rõhutada, et kuumutamisel fermentid hävinevad kiiresti. Katsetega on kindlaks tehtud, et 50 °C soojus vähendab diastaasarvu 2 korda 15,4 ööpäeva jooksul, 80°C teeb seda 72 minutiga. Invertaasi vähendab kaks korda 50°C soojus 1 ööpäeva ja 7 tunni jooksul, 80°C soojus 8 minuti ja 36 sekundiga, 95°C korral hävib invertaas täielikult 5 minutiga. Seetõttu on talvel kindlam osta turult kuumutatud vedela mee asemel kristalliseerunud mett. Kristalliseerunud mee pakendamiseks kuumutatakse toormett hetkeks (lühiajaliselt) 60°C-ni, aga seda võib teha vaid koos kiire jahutusega. Kuid ka siis vähenevad mõningal määral mee ravitoimed (Sergiel et al 2014).

Kuumutamisel või mee pikemaajalisel säilitamisel tekib fruktoosi lagunemisel hüdroksümetüülfurfurool (HMF). Mee kuumutamisel 55°C juures tõuseb 12 tunni jooksul HMFi sisaldus 150 mg/kg. Mee kuumutamisel 70°C muutub oluliselt mee värvus, kaovad peaaegu kõik selle erilised omadused, jääb vaid suhkrute segu. Ülekuumutatud mesi ei kristalliseeru (Kowalski et al 2013).

Võrreldes mitmesuguste suhkrutega, on mesi eelistatavam. Lisaks ravitoimele paljude haiguste korral on mesi kergemini omastatav, kuna koosneb lihtsuhkrutest – fruktoosist ja glükoosist. Juba 20 min pärast söömist jõuavad need verre. Seetõttu on mesi eriti vajalik sportlastele võistluste ajal ja õppuritele eksamite tegemisel (Fuchikawa, Shimizu, 2007). Suhkrut sisaldavate maiustuste söömisel tekib suus happeline reaktsioon, nn happerünnak. Vastupidiselt sellele, desinfitseerib mesi suud ja mõjub külmetushaigusi ennetavalt. Kuigi suhkur on 4-6 korda odavam, on selle baasil toodetud maiustused meest enamasti kallimad (Tomasini et al 2013).

Mineraalained moodustavad 0,2-0,3% mee kuivainest. Need on fosfor, raud, magneesium, kaalium, kaltsium, kloor, vask, väävel, plii, liitium, molübdeen, nikkel, naatrium, titaan, hõbe, tsink jt. Enamiku uurimistulemuste põhjal võib väita, et tumedas mees on mikroelemente rohkem kui heledas (Fallico et al 2004). Ameerika bioloog E. Hart on kindlaks teinud, et heledas mees on keskmiselt neli korda vähem rauda, kaks korda vähem vaske, nelitest korda vähem magneesiumi. Heledat mett peetakse just väärtuslikumaks lauameeks. Rumeenia

teadlased leidsid, et mee mineraalainetest moodustab kaltsium 25-30%. Kaltsiumi ioonid ergutavad südamelihaste tööd ja kiirendavad vere hüübimist. Väga tähtis on ka mees sisalduv kaalium, mida on keskmiselt 1% teistest mineraalainetest. Mees on raua ja selle ühendite osa 0,01 – 1%. Võrreldes teiste taimsete või loomsete toiduainetega on mees kõige rohkem mikroelemente (Übi, 1997).

Mesi sisaldab ka vitamiine, kuid neid on seal suhteliselt vähe. Kirjanduses toodud andmed vitamiinide sisalduse kohta kõiguvad suhteliselt suurtes piirides. Seda võib põhjendada lisaks erinevatele meetaimedele ka mees sisalduva õietolmu muutuva kogusega. Kui keskmiselt on ühes grammis mees 3000-5000 tolmutera, võib see arv olla 1500-st kuni 30000-ni. Mees on ka B1 ja B2 vitamiini. Mees sisalduvad põhiliselt vees lahustuvad vitamiinid, mis tänu happelisele keskkonnale säilivad kaua (Ecudero et al 2014).

Mees leidub vähesel määral õun-, piim-, oblik-, sidrun- ja viinhapet. Need on seal põhiliselt soolade kujul. Näiteks sipelghapet on viimaste uuringute põhjal 30-300 mg/kg. Mees leidub veel aminohappeid, alkaloide, rasvu, hormone, aroomaatseid ühendeid jne. Valkude sisaldus mees on umbes 0,2% (Übi, 1997).

Mesi on eelkõige bioloogiliselt aktiivne toidulisand. Mesi annab toiduenergiat 3150- 3350 kcal/kg ja erikaal on 1,409-1,550 g/cm³ (sõltuvalt niiskusesisaldusest) (Moreira et al 2007).

Lämmastiku osakaal mees on väike (umbes 0,04%) ning suurel määral varieeruv. Umbes 33-55% sellest võib ultrafiltratsiooni käigus kaduma minna (Übi 1997).

Aminohapetest on suurim osakaal proliinil. Ta moodustab 50-85% kõikidest aminohapetest mees. Kokku on mees leitud 18 aminohapet (Moreira et al 2007).

Lisaks orgaanilistele ja aminohapetele on mees ka alifaatseid ja aroomaatseid karboksüülhappeid. Aroomaatsete tuumadega karboksüülhapped on olulised maitse ja lõhna kujundajad (Ahmed et al 2013). Erinevate aroomaatsete hapete esinemine võib iseloomustada mee päritolu (Moreira et al 2007).

1.3 MEE SÄILITAMINE

Mett tuleb hoida kuivas ja pimedas ruumis, tihedalt suletud nõus, sobivaim temperatuur on 5-10°C, s.t keldris või külmkapi soojemas osas. Kui mett säilitada temperatuuril alla 3°C, siis ta ei kristalliseeru. Toomisel sooja kohta mesi aga kristalliseerub kiiresti. Miinustemperatuuril mee hoidmisel lagunevad osaliselt vitamiinid ja aminohapped. Niiskes ruumis lahtiselt hoitud mesi võib minna käärima (Moreira et al 2007).

Viimasel ajal on aga üha rohkem hakatud kasutama jälle klaastarat. Ka Euroopa Liidu eeskirjade kohasel ei tohi ostjale taarat nõ kaela määrada, s.t alati peab olema võimalus kasutatud pakend ära müüa. Pealegi on klaaspurgiga ostmisel näha, kas mesi on ühtlane, homogeenne või madalakvaliteediline, koosneb vedelamast ja paksemast kihist (Moussa et al 2012). Mee käärimist põhjustab suur veesisaldus üle 21%. Kui on vurritatud kaanetatamata või väga vähe kaanetatud valmimata mett, ületab niiskusesisaldus lubatava normi. Nii juhtub ka siis, kui valminud mesi on kaua seisnud lahtises nõus niiskes kohas (Übi, 1997).

Pärmiseened tarvitavad mees olevat suhkrut, tekib etüülpiiritus, vesi ja süsihappegaas. Äsja alanud käärimist võib peatada mee kuumutamise 10 tundi 50 °C juures. Niisugune mesi on väheväärtuslik ja seda võib kasutada pagarimeena (Bath, Singh, 1999).

Aja jooksul fermentide aktiivsus väheneb, suureneb kahjulike ainete, eelkõige hüdroksümetüülfurfurooli kogus. 4-5 aastaga võib selle kogus ületada normi kuni 8 korda, ulatudes 200mg/kg. Esimese kuu jooksul suureneb mee fruktoosi sisaldus, vähenevad aga glükoosi ja sahharoosi kogused. Teisel kuul hakkab sahharoosi kogus jälle suurenema. Kahe aasta jooksul jahedas hoidmisel valminud mee maitse ja värvus ei muutu, ainult happesus suureneb ja lõhn muutub nõrgemaks, diastaasarv väheneb kuni kaks korda. Aastatega muutub mee värvus seismisel tumedamaks (Übi, 1997).

1.4 FÜÜSIKALIS-KEEMILISED NÄITAJAD

1.4.1 Vabade hapete sisaldus

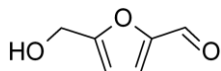
Vabadest hapetest on mees kõige rohkem õunhapet, veel on esindatud piimhape, viinhape, oblikhape ja sidrunhape (Serrano et al 2004). Eesti mee vabade hapete sisaldus on keskmiselt 25mmol/kg (Aunap, 2011).

Vabade hapete sisaldus mees suureneb mee käärimisel. Seda põhjustab käärimisel tekkiv äädikhape (Serrano et al 2004).

Happesust väljendatakse pH väärtusega. Õiemesi on happelisem kui lehemesi. Heledam mesi on üldiselt happelisem kui tumedam, seega sobib heledam õiemesi paremini kasutamiseks toiduvalmistamise juures. Eesti õiemee pH väärtus on tavaliselt 3-4 vahel, vahel võib ulatuda ka 6,1-ni (Aunap, 2011).

1.4.2. Hüdroksümetüülfurfuraal e. HMF

HMF- mee soojendamisel või pikaajalisel säilitamisel tekkiv keemiline ühend. HMF sisaldus näitab kui vana on mesi- kas säilitamine ja soojendamine on mee väärtust mõjutanud (Ajlouni, Sujirapinyokul, 2010). Kaanetatud meekärjes on mee HMF-i sisaldus lähedane nullile- 0,0 mg/kg. On teada, et suures koguses on HMF mesilasele ohtlik (Nozal et al 2001). Labori pikaajaliste kogemuste põhjal on Eesti värske mee HMF-i sisaldus alla 4 mg/kg. Mee õige säilitamine tagab, et HMF-i sisaldus kahe aasta jooksul ei ületa lubatud piiri .



Joonis 1. Hüdroksümetüülfurfuraali keemiline struktuur (Zappala et al 2000)

HMF tekib süsivesikute kuumutamisel happelises keskkonnas. Mees on konkreetseks HMF allikaks fruktoos. Kuna mesi on happeline keskkond (pH ~3,5), toimub fruktoosi lagunemine hüdroksümetüülfurfuraali tekkimisega . HMF võib tekkida ka glükoosi lagunemisel (Zappala et al 2000).

Tavaliselt esinevatel juhtudel ei anna HMF meele maitset ega ohusta raviomadusi. Ta on väga tundlik indikaatornäitaja, mis iseloomustab mee vanust. Suuremate kontsentratsioonide korral on HMF mürgine nii mesilastele kui ka inimestele. Mida väiksem see näitaja on, seda värskem ja tervislikum on mesi (Ciappini et al 2002). Meemäärus sätestab HMF ülempiiriks kodumaisel meel 40 mg/kg ja troopilisest piirkonnast pärit meele 80 mg/kg. Värskes mees on HMF nulli lähedane (Chernotsova, Morlock, 2012). Kui mett säilitada 20°C juures, siis tekib ühe aasta jooksul HMF-i juurde keskmiselt 17 mg/kg. Kuid kui kuumutada mett 60°C juures, siis tekib juurde 17 mg/kg HMF-i 24 minuti jooksul (Kowalski et al 2013).

Mee sulatamisel ultrahelilainetega 0,13kW võimsusega toimub keskmiselt 83%-line HMF-i juurdekasv 20 minuti jooksul (Kowalski et al 2013).

5-hüdrosümetüül-2-furfuraal on kuue süsinikuga heterotsüklikiline aldehüüd, furaaani derivaat, mis sisaldab nii aldehüüdi kui ka alkoholi funktsionaalseid rühmi. Ringi struktuur põhineb furaaani osadele ning kaks funktsionaalset gruppi (formüül ning hüdrosümetüül) on ringiga ühenduses vastavalt positsioonides 2 ning 5 (Kowalski et al 2013).

HMF-i kõik olulisel füüsikaliskeemilised omadused on välja toodud tabelis 1.

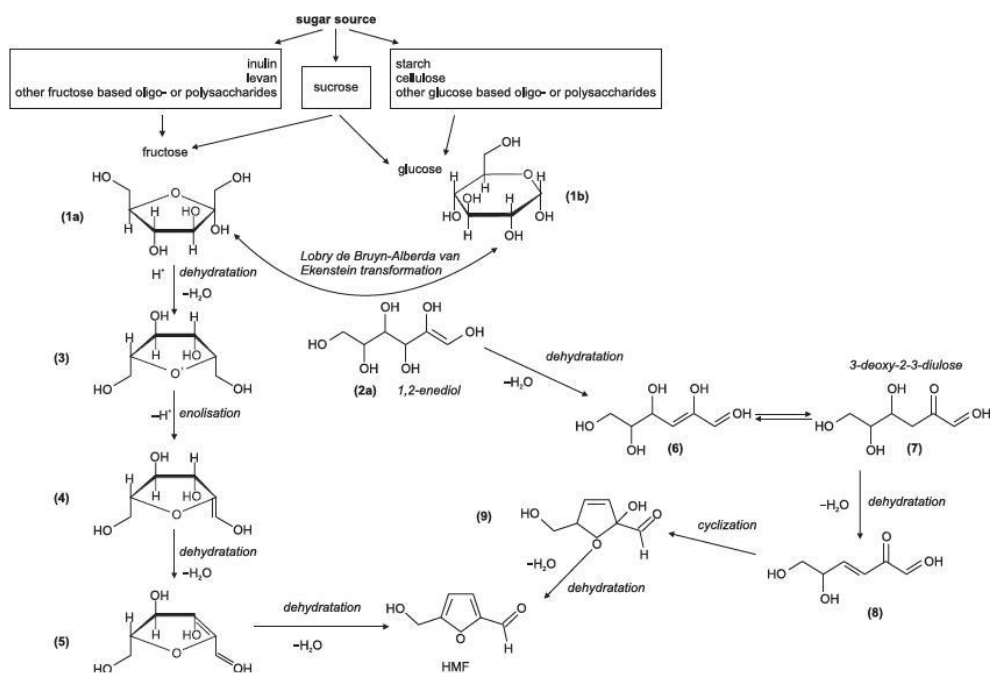
Omadus	Väärtus	Ühik
Molekulvalem	$C_6H_6O_3$	-
Molekulkaal	126,11	g/mol
Keemispunkt	110 (2,67 Pa juures) 114-116 (133,32 Pa juures)	°C
Sulamispunkt	31,5	°C
Tihedus	1,2062	g/cm ³
Murdumisnäitaja	1,5627 (18 °C juures)	-
Leektemperatuur	79	°C

Tabel 1. HMF olulisel füüsikaliskeemilised omadused (Kowalski et al 2013)

HMF peamised allikad on erinevat tüüpi suhkrud, milledest erilise tähtsusega on fruktoos. Fruktoosi termilise töötlemise käigus võib tekkida HMF-i (Tomasini et al 2012).

HMF tootmiseks on põhisubstraatideks monosahhariidid- fruktoos ja glükoos. Neid mõlemaid võib kasutada peamisteks substraatideks HMF-i tootmisel või osavõtjatena oligo –või polüsahhariidide happelis/ensümaatilises hüdrolüüsis. Üldiselt on 5-hüdrosümetüül-2-

furfuraal heksoosi happelise transformatsiooni produkt kõrgel temperatuuril. Selle moodustumise mehhanism on toodud joonisel 1.



Joonis 2. HMF tootmistsükkel (Kowalski et la 2013)

Nagu joonisel 2 võib näha, siis fruktoosi transformatsioon HMF-ks koosneb kolmes selges dehüdratsioonietapist. Esimese etapi lõpuks moodustub fruktofuranosüüli oksokatioon furanoosi tsükli dehüdreerimise tulemusel. Järgmise etapi lõpuks eemaldub prooton. Järgmisena eemaldub veemolekul ning viimase dehüdreerimise käigus moodustub 5-hüdroksüülmetüül-2-furfuraal (Kowalski et la 2013).

Mee puhul on HMF kogus rangelt normaliseeritud ning selle taset mõõdetakse regulaarselt toidulaboratoriumites. Suurenenud HMF-i kogus mees võib tuleneda vales mees käitlemisest või liialt pikast säilimisest. On olnud rida uurimistöid, mis on uurinud HMF-i koguse ning mees säilitusaja sõltuvust (Khalil et al 2010). Ühes sellises töös uuriti 115 erineva mees HMF-i näitajaid ning jõuti järeldusele, et HMF-i sisalduse ning säilitamise aja vahel esineb logaritmiline sõltuvus. Antud uuringu tulemusena soovitati määrata mees realiseerimisajaks 2 aastat pärast pakkimist. Samal ajal tuuakse välja, et mees mandumine on teisel aastal kiirem kui säilitamise esimesel aastal (Kowalski et al 2013).

Uuringute käigus jõuti järeldusele, et kõrgeenenud HMF-i kontsentratsioon on tingitud kuumutamisprotsessidest. Samas ei leitud kindlat seost kuumutamise kestvuse ning temperatuuri väärtuse mõjust HMF-i tasemele. Leiti, et õiemee kuumutamisel 90 minutit 95°C juures ning lehemett 75 minutit 90°C juures, ei suurene HMF-i väärtus üle 40 mg/kg. Sarnasusi leiti ka teistes uuringutes (Khalil et al 2010).

Samuti uuriti ka HMF sisaldust mikrolaineahjus töödeldud mees. Mingeid seoseid mikrolaineahjus soojendamise ning HMF väärtuse tõusu vahel ei leitud. Osa meeproovidest näitas kuumutamise järel kõrgemat 5-hüdrosümetüül-2-furfuraali sisaldust, osa jäi samale tasemele, mõningate meede HMF-i sisaldus aga langes. Sellest järeldati, et antud kuumutamise meetodit ei saa iseloomustada HMF-i sisaldusega (Lukasiewicz et al 2012).

Viimastel aastatel on mikrolaineahjuga kuumutamine muutunud väga levinuks toidu käitlemise viisiks. Mikrolaineahi leiab laia kasutusala nii erakodudes kui ka toidutööstustes. Võrreldes konventsioonilise kuumamisega pakub mikrolainete tehnoloogia mitmeid eeliseid, mille seas tähtsaimad on aja ning ruumi säästmine. Arvestades mugavust ning pakutud eeliseid, annab mikrolaineahjuga toidu töötlemine palju põhjuseid selle kasutamiseks (Lukasiewicz et al 2012).

Kuna mesi sisaldab arvestatavat hulka vett (ligikaudu 20%) ning suurt hulka lahustamata sahhariide, võib mikrolaineahju kiirgus olla väga efektiivne moodus mee kuumutamiseks. Mikrolaineikiirgus ei mõjuta oluliselt mee happesust ning tuha, glükoosi, fruktoosi ega sahharoosi sisaldust. Uuringud näitavad, et mikrolaineahju võimsuse suurendamisel kasvab HMF-i sisaldus ka mee proovis. HMF-i koguse tõusu tendents on järgmine: kuumutamisel kuni 500W tõuseb tase oluliselt. Kuumutades mikrolaineahjus võimsuste vahemikus 500W-800W olulisi tõuse enam HMF-i sisalduses ei tulene (Lukasiewicz et al 2012).

1.4.3 Fermendid ehk ensüümid

Mesi valmib kärjes nii taimsete kui loomsete fermentide toimel. Fermendid kiirendavad erinevaid protsesse, lagundades organismi poolt raskesti omastatavaid aineid kergesti omastatavateks, näiteks aitavad seedida. Seega, mida rohkem on mees ensüüme, seda kiiremini toimub üks või teine omastamise-lagundamise protsess mee tarbimisel. Mesilase organismis on mitmeid erinevaid fermente, näiteks katalaas, amülaas jne (Übi, 1997).

Diastaas e. amülaas

Diastaasi aktiivsus on mee kvaliteedinäitaja, mida kasutatakse määramaks mee liigset kuumutamist töötlemise ajal (Lukasiewicz et al 2012).

Diastaas on üks ensüümidest, mis osaleb tärglise katalüüsil maltoosiks (Lukasiewicz et al 2012). Diastaas e. amülaas – (kreeka k. amylo – tärglis) on tärglist astmeliselt maltoosiks lagundav ferment. Seda leidub idanevates seemnetes, inimese, loomade seedenõredes (süljes, kõhunäärme nõres) jm. Taimse ja loomse päritoluga amülaasid toimivad mõnevõrra erinevalt (Tosi et al 2008).

Diastaasi sisaldus iseloomustab mee bioloogilist aktiivsust. Labori katsed on näidanud, et diastaasi sisaldus muutub suhteliselt vähe – aeg teda ei tapa ja soojendamine muudab vähe, sest mee keskkond on happeline. Mida aktiivsem on diastaas, seda enam teda kulub. Diastaasi aktiivsus kasvab neutraalses keskkonnas (näiteks tärgliserikaste toiduainete nagu leiva söömisel lagundab diastaas suus, kus on väiksem happesus, kiiresti tärglist) (Tosi et al 2008).

Diastaasi aktiivsus on tihedalt seotud selle struktuuriga ning võib muutuda läbi denaturatsiooni, mille võib esile tuua kuumutamine. Diastaasi denaturatsiooni võib käsitleda kui lõpmata protsessi paljude vahepealsete etappidega (Lukasiewicz et al 2012).

Diastaas on üks paljudest mees sisalduvatest fermentidest ning kaugeltki mitte kõige tähtsam. Kvaliteedikontrolli sooritatakse aga diastaasiga kõige rohkem. Selle põhjuseks on protsessi lihtsus võrreldes teiste ensüümide määramisega (Kretavicus, 2011).

Diastaas näitab bioloogiliselt aktiivsete ainete ensüümide sisaldust mees ehk sisuliselt iseloomustab, kui tervislik on mesi. Värskes mees sisaldub palju inimesele kasulikke ensüüme, mis annavad meile jõudu ja aktiivsust. Diastaasarv on heade raviomadustega mee korral üle 20. Aja jooksul või mee kuumutamisel diastaas laguneb. Kui säilitada mett 10°C juures, siis lagunevad pooled diastaasensüümid 19 aasta jooksul, kuid soojendatud mees 60°C juures lagunevad pooled diastaasensüümid 4,7 tunniga. Mikrolaineahjus lagunevad mõne minuti jooksul (Kretavicus, 2011).

Mett iseloomustavad näitajad olenevad selle suurehulgalistest komponentidest, mis tulevad nektarist ning mesilastest endast. Paljud nendest substantsidest, mis annavad meele iseloomuliku lõhna ning bioloogilise aktiivsuse, on termolabiilsed (Lukasiewicz et al 2012). Mee tootmise ning edasise töötlemise ajal kasutatakse sageli kuumutamist viskoossuse vähendamiseks või kristalliseerunud mee sulatamiseks. Kristalliseerunud mee sulatamine on vajalik, kuna see vähendab probleeme pakkimisel ning portsjoniteks jagamisel (Sak-Bosnar, Sakac, 2012). Mõnes kristalliseerunud mees võib esineda vedelfaas, mis võib soodustada osmofiilse mikrofloora arengut. Osmofiilne mikrofloora võib areneda juhul kui veeaktiivsus mees tõuseb. Antud näitaja tõus on üldjuhul seotud tahke faasi üleminekul vedelasse faasi (Lukasiewicz et al 2012).

Mee kuumutamine põhjustab termolabiilsete aromaatsete ühendite kadu mees. Kaod on proportsionaalsed kuumutamise temperatuurile ning ajale. Kuumutamise ajal tekitatud kahju tõendab selliste parameetrite mõõtmise nagu diastaasi aktiivsus ning HMF-i sisaldus. Sageli kasutatakse neid parameetreid koos, tõendamaks konkreetse mee kuumutamist või valesti käitlemist (Kowalski, 2013).

Allikatest leidub soovitusi mee kuumutamiseks 78°C juures 6-7 minutit. Antud režiimi juures pastöriseerimine mõjub kõige vähem halvendavalt meekvaliteedile. Samuti on leitud, et 40°C juures mee säilitamisel, läheneb mee diastaasi aktiivsus nulli lähedale 31 päevaga. Sama tulemus saavutati 80°C juures kuumutamisel kõigest 1,2 tunniga (Sakac, Sak-Bosnar, 2012). Samamoodi on tehtud uuringuid, mille käigus uuriti mee käitumist 55°C juures. 15 minutit kuumutamist antud temperatuuri juures muutis erinevate mete diastaasi aktiivsusi 2,8 kuni 6,5 ühikut (Kretavicus, 2011).

Kui mee temperatuur on üle 0°C, on diastaas kogu aktiveeritud olekus. Temperatuuril 70°C kestab aktiivne olek 6 minutit, pärast seda algab denaturatsioon. Ensüümi aktiivsus langeb kolmandiku võrra pärast 3 tundi 70°C kraadi juures kuumutamist (Tosi et al 2008). 60°C juures on protsess sarnane 70°C kraadile. 55°C juures on diastaasi aktiivsuse langemise protsess aeglasem ning 3 tunni jooksul ei vähene oluliselt (Kretavicus, 2011).

Mikrolaineahjus kuumutamisest on käimas vasturääkivaid arvamusi. Eelkõige tekivad erinevad vasturääkivused mikrolaineahju mõjus mee antioksidantsusele ning

bakteriostaatilisele efektile. Nimetatud mee omadused tulenevad fenoolidest, ensüümidest ning valkudest. On väga oluline, et antud omadused säiliks pärast mee dekrustalliseerimist (Habib et al 2014).

Igasugune mee kuumutamine võib viia selle lõhna ning maitseomaduste kaotuseni, samuti võib muutuda värvus aja jooksul tumedamaks. Mee kuumutamine üle 50°C mitme tunni jooksul võib kahjustada selle toiteväärtust. Üldjuhul on selle põhjuseks diastaas või ensüümid, mis tulenevad mesilastest ning mis saavad kahjustatud (Kamal et al 2014).

Amülaas on tärklisist maltoosiks lagundav ferment. Seda leidub idanevates seemnetes, inimese, loomade seedenõredes (süljes, kõhunäärme nõres) jm. Taimse ja loomse päritoluga amülaasid toimivad mõnevõrra erinevalt (Kahraman et al 2010).

Mee sulatamine ultrahelilainetega vähendab diastaasi aktiivsust. Katsed on näidanud, et keskmise 0,13 kW võimsusega ultrahelilained vähendavad diastaasi aktiivsust keskmiselt 16% 20 minuti jooksul (Tosi et al 2008).

Võib öelda, et diastaasiarv on siiski vähem tähtsam näitaja, kui HMF, sest ensüümide aktiivsus võib varieeruda erinevate metede puhul suurtes piirides. Seda põhjustab mesilaste poolt lisatud süljes esinevate ensüümide erinev kogus sõltuvalt tingimustest (Tosi et al 2008).

1.4.4 Invertaas

Invertaas on ferment, mis lagundab sahharoosi glükoosiks ja fruktoosiks. Mida vähem on mees fruktoosi, seda kiiremini mesi kristalliseerub. Invertaas on aktiivne happelises keskkonnas. Labori tulemuste põhjal võib öelda, et erinevates metes käitub invertaas erinevalt- mõnes mees läheb invertaas kiiresti alla 50 ühiku kilogrammi kohta (seda loetakse piirnormiks), mõni mesi on aasta pärast ikka sama sisaldusega (Spano et al 2006).

1.4.5 Elektrijuhtivus

Elektrijuhtivus näitab mineraalide sisaldust mees. Varem kasutati selleks tuha määramist. Tumedama õiemee elektrijuhtivus on kõrgem, heleda mee oma madalam. Väga kõrge

mineraalainete sisaldusega on lehemesi, sellepärast on seda ohtlik mesilastele talveks jätta, sest võib põhjustada kõhulahtisust (Aunap, 2011).

Katseliselt on tõestatud, et mee sulatamine kuumutamisel suurendab elektrijuhtivust keskmiselt 4% võrra ning sulatamine ultrahelilainetega vähendab elektrijuhtivust keskmiselt 4% võrra (Manzanares et al 2014).

1.4.6 Niiskus e. veesisaldus

Niiskusesisaldus on kahtlemata tähtis kvaliteedinäitaja. Meed kõrge niiskusesisaldusega käärivad, riknevad, kaotavad maitset ning kihistuvad palju suurema tõenäosusega kui meed väikese niiskusesisaldusega (Silvano et la 2014).

Suure niiskuse põhjuseks võib olla toores mesi, niiske ilmastik vm. Kirjanduses on andmeid, et eriti vihmastel korjeperioodidel on esinenud juhuseid, kui kaanetatud kärjekannus on mee niiskus ületanud normi. Sellist mett peab laskma järelvalmida. Liigne niiskus võib põhjustada mee käärimist (Oroian, 2013). Siis pole teha muud kui meemõdu valmistada. Võrreldes õiemett ja lehemett on praktika näidanud, et lehemee niiskus on tunduvalt väiksem. Mee niiskus on seotud mee tihedusega- mida suurem niiskus seda väiksem tihedus. Mida väiksem on tihedus, seda vähem ta hea mee moodi välja näeb. Kui mee niiskus on alla 18% on tegemist valmis meega. Kõik meed, mille niiskus on üle 20%, loetakse tooreks meeks (Manzanares et al 2014).

1.5 MEE STANDARD

Standardiga on kehtestatud mee näitajad, proovide võtmise ja pakendamise kord, näitajate arvutamise meetodika . Mee kvaliteedinõuded on sätestatud Vabariigi Valitsuse 19. veebruari 2004. a määruses nr. 41 „Mee koostis- ja kvaliteedinõuded ning märgistamise erinõuded“ ja on avaldatud Riigiteatajas, 05.03.2004 ning uuendatud 14.05.2009. See määrus on täielikult vastavuses Euroopa Liidu nõuetega (Mee koostis-..., 2004).

Meena käsitatakse looduslikku magusat ainet, mida toodavad *Apis mellifera* mesilased taime nektarist ja elusate taimeosade ning neist toituvate putukate eritistest, mida mesilased koguvad, seda endile eriomaste ainetega ühendades muundavad, kärjekannudesse paigutavad, seal kuivatavad ja ladustavad ning lõpuks sinna küpsema ja valmima jätavad (Mee koostis-..., 2004).

Meel ei tohi olla kõrvaliste ainete lõhna ega maitset (Mee koostis-..., 2004).

Mee happesust ei tohi kunstlikult muuta. Mingeid kõrvalaineid meele lisada on keelatud. Saasteainete sisaldus ei tohi ületada Eesti vabariigis kehtestatud piirnorme ja seda kontrollitakse tarbija nõudmisel. Mett, mille niiskusesisaldus on 21-25%, võib realiseerida mee nimetuse all toiduainetööstuse ettevõtetele meetoodete valmistamiseks (Mee koostis-..., 2004).

1.5.1. Füüsikalised-keemilised näitajad

Niiskusesisaldus kuni 20 protsenti; kanarbiku- (*Calluna*) ja pagarimees kuni 23 protsenti; kanarbikust saadud pagarimees kuni 25 protsenti.

Fruktoosi- ja glükoosisisaldus õiemees vähemalt 60 grammi 100 grammi kohta; lehemees ja lehemee ning õiemee segus vähemalt 45 grammi 100 grammi kohta.

Sahharoosisisaldus kuni 5 grammi 100 grammi kohta; harilikust robiiniast (*Robinia pseudoacacia*), lutsernist (*Medicago sativa*), banksiast (*Banksia menziesii*), magusristikust (*Hedysarum*), eukalüptist (*Eucalyptus camadulensis*), lõhnavast kuismast, väikesest kuismast (*Eucryphia lucida*, *Eucryphia milliganii*) või tsitrusest (*Citrus spp*) saadud mees kuni 10 grammi 100 grammi kohta; lavendlist (*Lavandula spp*) või harilikust kurgirohust (*Borago officinalis*) saadud mees kuni 15 grammi 100 grammi kohta.

Vees lahustumatute ainete sisaldus kuni 0,1 grammi 100 grammi kohta; pressitud mees kuni 0,5 grammi 100 grammi kohta.

Elektrijuhtivus kuni 0,8 millisiimensit sentimeetri kohta (mS/cm); lehemees ja kastanimees ning nende segus vähemalt 0,8 millisiimensit sentimeetri kohta; välja arvatud harilikust maasikapuust (*Arbutus unedo*), eerikast (*Erica*), eukalüptist, pärnast (*Tilia* spp), kanarbikust (*Calluna vulgaris*), lõunamürdist (*Leptospermum*) ja melaleukast (*Melaleuca* spp) saadud mees.

Vabade hapete sisaldus kuni 50 milliekvivalenti 1000 grammi kohta; pagarimees kuni 80 milliekvivalenti 1000 grammi kohta.

Diastaasarv pärast töötlemist ja segamist (Schade'i skaala järgi) vähemalt 8, välja arvatud pagarimees; diastaasarv looduslikult vähese ensüümisaldusega mees, nagu tsitrusemees, mille hüdroksümetüülfurfuraali (HMF) sisaldus on kuni 15 milligrammi kilogrammi kohta, vähemalt kolm.

Hüdroksümetüülfurfuraali sisaldus pärast töötlemist ja segamist kuni 40 milligrammi kilogrammi kohta, välja arvatud pagarimees, ning arvestades punktis 7 toodud HMF sisaldust; troopilise kliimaga piirkondadest pärit mees ja selle segudes kuni 80 milligrammi kilogrammi kohta (Mee koostis-..., 2004).

Mee omadused sõltuvad paljudest teguritest, näiteks korjebaasist, korjeajast, ilmastikust jpm . Toodetud mee kvaliteedi määravad peamiselt kolm tegurit:

- 1) meetaimed, millelt nektar on kogutud
- 2) mesilaspere ja selle bioloogilised omadused, tema eest hoolitsemine
- 3) mee võtmine ja selle käsitlemine

Samuti mõjutab toodetava mee kvaliteeti teatud määral ka kogutava nektari veesisaldus. Suurema veesisaldusega nektarit on mesilased sunnitud pikema aja vältel töötleva, lisades töödeldavale nektarile ensüüme. See omakorda soodustab suhkrute hüdrolyüüsi. Lõppkokkuvõttes saadakse kõige väärtuslikum mesi nektarist, mis sisaldab algul 75...80% vett. Sellist nektarit enamik meil kasvavaid meetaimi eritavadki (Übi, 1997).

OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus on mesindusprogrammi raames analüüsinud järgmisi mee kvaliteedi näitajaid: happesus ehk pH, elektrijuhtivus, vabade hapete sisaldus, diastaasarv, HMF, invertaas, niiskus ja organoleptika (Mee koostis-..., 2004).

Näitaja	Norm	Tavaliselt Eestis
Niiskus, %	20	17-19
Diastaasarv	>8	15-25
HMF, mg/kg	<40	1,0-4,0
Vabade rasvhapete sisaldus, mmoli/kg	<50	25
pH		3,0-4,0
Elektrijuhtivus, mS/cm	0,1-0,8	0,2- 0,4

Tabel 2. Mee kvaliteedinormid (Mee koostis-..., 2004)

Mee füüsikalised omadused on peamiselt need tunnused, mida on võimalik tajuda või organoleptiliselt kindlaks teha.

1.5.2. Organoleptika

Organoleptikana kästletakse lõhna, välimust, maitset- inimese aistingutega määratud kvaliteeti. See on oluline mesinikele kuid eriti ostjale. Enamasti antakse selle järgi meele esmane hinnang. Tarbija võib just nende omaduste põhjal teha oma ostueelise (Mee koostis-..., 2004).

Organoleptilised näitajad	
Värvus	Varieerub suurtes piirides
Lõhn	Varieerub nõrgast tugevani
Maitse	Sõltub mee päritolust
Kõvadus	Vedel, väga kõva, vahepealne
Kristallid	Puuduvad, väikesed, suured
Kihistumine	Esineb või mitte
Käärimine	Lubamatu, kuid mett võib tarbida
Prügisus	Lubamatu

Tabel 3. Mee organoleptilised näitajad (Mee koostis-..., 2004)

Välimus

Vurritamisel on mesi vedel, ühtlase struktuuri ja värviga, fruktoos ja glükoos on omavahel põimunud. Värvus varieerub heledamatest tumedamate toonideni. Hiljem on mesi ühtlaselt kristalliseerunud. Heledam mesi kristalliseerub tavaliselt kiiremini kui tumedam (Mee koostis-..., 2004).

Vedel mesi peab olema täielikult läbipaistev ja ühtlane. Väljanägemise rikuvad ära tavaliselt

vead pakendamisel. Näiteks sitikad, putukad ja muud tahked osakesed meese, õhumullid mees, peenike prügi mee pinnal, õietolmuterad mees jne (Mee koostis-..., 2004).

Mee värvus võib varieeruda peaaegu värvitust läbipaistvast kuni tume- või mustjaspruunini, nende vahele mahuvad kollased, merevaigukarva, oranžid, kuldsed, rohekad ja punakad ning helepruunid värvid (Gonzales et al 1999).

Mee värvus oleneb esmajoones nektarit eritava taime liigist, kuid seda võivad mõjutada veel mitmed muudki tegurid. Nii on sademeterikkal suvel mesi heledam, põua-aastal aga tumedam. Varakevadine mesi on heledam hilissuvisest. Mee värvust mõjutavad ka meetaimede kasvutingimused. Lubjarikkal pinnasel kasvavatelt taimedelt saadakse heledam, savistel, liivastel ja happelistel muldadel kasvavatelt taimedelt aga tumedam mesi. Kõik nimetatu kehtib õiemee kohta (Mee koostis-..., 2004).

Lõhn

Meel on omadus salvestada paljusid ebameeldivaid lõhnu, mis satuvad produkti juurde tootmisel ja säilitamisel: meevõtmisel ülemäära suitsu kasutamisel, jääb sõltuvalt kasutatud põletatavast ainest suitsu lõhn kauaks mee sisse; meepurgi sulgemisel „võõra“ kaanega võib purgi avamisel mee aroomi asemel tunda mõnda teist sobimatut lõhna; mee pesemisel kemikaalidega salvestub ka nende lõhn (Mee koostis-..., 2004).

Maitse

Lõhna kohta esitatud kehtib ka maitse puhul.

Ühe või teise maitse tekkimisel on õietolmuldel tähtis osa. See kehtib ka aroomi ja välimuse kohta. Kui mesilane korjab võilille õietolmu, on mesi intensiivselt kollakas, mõnusa võilille maitse ja aroomiga. On tähele pandud, et heledat mett andvate taimeliikide õietolmu on vaja rohkem selles mees tugevama aroomi ja maitse tekitamiseks kui tumedama mee korral. Näiteks juba alla 10% tatra õietolmu olemasolul mees on domineerivaks tatramee maitsemisel tekkiv elamus (Mee koostis-..., 2004).

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Praktilise osa eesmärgiks oli võrrelda 3 erineva mee põhikvaliteedinäitajate- diastaasiarv ning HMF-i sisaldus- muutumist mee termilisel töötlemisel. Lisaks määrati ka teisi kvaliteedinäitajaid nagu niiskusesisaldus, redutseerivate suhkrute sisaldus, sahharoosisisaldus ning pH ja vabade hapete arv.

Kõikide uuritavate mete päritoluks on Eestimaa. Mesi nr. 1 ning nr. 2 on pärit Hiiumaalt ning mesi nr. 3 Viljandimaalt. Aluseks oli võetud mee laboratoorse analüüsi meetodid, mis asub tervikuna antud töö peatükis 7.- Mee kvaliteedinäitajate määramine. Uuring viidi läbi Toiduainete instituudi laboris ning vastavates laboritingimustes.

Mee kuumutamist 60 kraadi juures viidi läbi õhktermostaadis. Termostaadis kuumutati mett 1,5h.

Mikrolaineahjus töödeldi mett võimsuste juures 300W ning 500W. Mikrolaineahjus töödeldi mett 1 minuti.

2.1 Materjalid ja meetodid

Antud meetodid vastavad Eesti Vabariigi standardile EVS 738:1997 ning neid kasutatakse ka teistes Euroopa Liidu riikides .

2.1.1 Mee niiskusesisaldus

Meetod põhineb mee murdumisnäitaja määramisel refraktomeetri abil. Määramiseks kasutatakse vedelat, läbipaistvat mett.

Kui mesi on kristalliseerunud, asetatakse ~1cm³ mett kuiva katseklaasi, suletakse korgiga ja kuumutatakse vesivannil 60°C juures, kuni kristallid on kadunud. Katseklaasi sisu jahutatakse toatemperatuurini. Kui katseklaasi seintele on kondenseerunud vesi, segatakse see hoolikalt klaaspulga abil meega. 1 tilk mett viiakse refraktomeetri prismale ja määratakse murdumisnäitaja. Määramist korratakse 3-4 korda, vahepeal refraktomeetri prisma hoolikalt puhastades. Lubatavad kõikumised paralleelmääramistel ei tohi ületada 0,1%. Keskmise tulemuse põhjal leitakse tabelist vastav niiskusesisaldus. Kui määramine viiakse läbi

temperatuuril alla või üle 20°C, siis võetakse see arvesse vastavate paranduskoefitsientidega: temperatuuril üle 20°C lisatakse murdumisnäitajale 0,00023 ja temperatuuril alla 20°C võetakse murdumisnäitajast maha 0,00023 iga Celsiuse kraadi kohta.

2.1.2 Redutseerivate suhkrute ning sahharoosisisalduse määramine

Meetod põhineb ferrotsüaniidi lahuse optilise tiheduse määramisel peale reageerimist mee redutseerivate suhkrutega. Mee redutseerivad suhkrud määratakse enne ja pärast invertteerimist ning sahharoosisisaldus leitakse vahena.

Töövahendid: kaalud, kaalutopsid, koonilised kolvid 250ml, pipetid, mõõtkolvid, vesivann, termomeeter, elektripliit, fotoelektriline kolorimeeter.

Reaktiivid:

2,5n KOH või NaOH lahus

Metüüloranži lahus. Lahuse valmistamiseks lahustatakse 0,2g metüüloranži 100 ml-s kuumas dest. vees ja filtreeritakse

Kaaliumferrotsüaniidi lahus. Lahuse valmistamiseks lahustatakse 10g punast veresoola ($K_3Fe(CN)_6$) 1 l mõõtkolvis dest. vees ja täidetakse kriipsuni dest. veega.

Invertsuhkru standardlahus. Lahuse valmistamiseks lahustatakse eelnevalt kolm päeva eksikaatoris kuivatatud 0,381g rafinaadsuhkrut või sahharoosi ~100 ml-s dest. vees 200 ml mõõtkolvis ja lisatakse 5 ml konts. soolhapet. Kolbi asetatakse termomeeter ja kolb viiakse vesivanni, mille vee temperatuur on 80-82°C. Kolvi sisu kuumutatakse 67-70°C ja hoitakse sel temperatuuril 5 min. Seejärel jahutatakse kiiresti 20°C-ni, lisatakse tilk metüüloranži, neutraliseeritakse KOH või NaOH lahusega ning kolb täidetakse dest. veega kriipsuni. Selline lahus sisaldab 2mg suhkrut 1 ml-s .

Kalibreerimiskõvera koostamine

Seitsmesse 250 ml koonilisse kolbi pipeteeritakse 20 ml punase veresoola lahust, 5 ml 2,5n KOH või NaOH lahust ja vastavalt 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 ml invertsuhkru standardlahust. Lisatakse vastavalt 4,4; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0 ja 1,5 ml dest. vett (üldmaht 35

ml). Kolbide sisu viiakse keemiseni, keedetakse täpselt 1 minut, jahutatakse kiiresti ja fotokolorimeetriga mõõdetakse optiline tihedus dest. vee vastu, kasutades lainepikkust 440 nm ja küvette laiusega 1cm. Ordinaadile kantakse optiline tihedus ja abstsisssteljele invertsuhkru hulk mg-s .

Redutseerivad suhkrud enne invertteerimist

Mee kaalutis 2 g lahustatakse 100 ml mõõtkolvis. Töölahuse saamiseks lahjendatakse mee lahus 10 korda (10 ml lahust 100 ml-sse mõõtkolbi). 250 ml koonilisse kolbi pipeteeritakse 20 ml ferrotsüaniidi lahust, 5 ml 2,5n leelist ja 10 ml töölahust. Segu viiakse keemiseni, keedetakse täpselt 1 minut ja jahutatakse kiiresti 20°C-ni. Määratakse optiline tihedus dest. vee vastu (lainepikkus 440 nm, küvetid 1cm). Soovitav, et optiline tihedus oleks vahemikus 0,15-0,80 .

Üldsuhkru määramine peale invertteerimist

200 ml mõõtkolbi mõõdetakse 20ml mee kaalutise lahust (2 g mett 100 ml-s), lisatakse 80 ml dest. vett ja 5 ml konts. soolhapet. Kolbi asetatakse termomeeter ja viiakse 80-82°C juurde vesivanni. Kui temperatuur on tõusnud 67-70°C-ni fikseeritakse aeg. 5 minuti möödumisel jahutatakse kolb kiiresti 20°C-ni. Lisatakse tilk metüüloranži, neutraliseeritakse 2,5n leelise ja viiakse dest. veega märgini. Suhkrusisaldus määratakse analoogselt eeltooduga.

Redutseerivate suhkrute sisaldus enne invertteerimist leitakse järgmise valemi abil:

$$X_1 = 100 * a_1 * 100/ m , \%$$

a_1 - redutseerivate suhkrute sisaldus vastavalt kalibreerimiskõverale, mg

m - mee kaalutis, mg

Suhkrusisaldus peale invertteerimist arvutatakse valemist:

$$X_2 = 100 * a_2 * 100/ m , \%$$

A_2 - üldsuhkru sisaldus vastavalt kalibreerimiskõverale, mg

Sahharoosi hulk x_3 leitakse vahest:

$$X_3 = x_2 - x_1$$

2.1.3 Mee vabade hapete sisaldus ja pH

Kaaluda 10 g mett ja lahustada see 75 ml dest. vees. Lahuses määratakse mee pH. Vabade hapete määramiseks tiitritakse 0,1n naatriumhüdroksiidiga (NaOH), indikaatoriks fenoolftaleiin või kasutatakse potentsiomeetrilist tiitrimist. Tiitrimine peaks toimuma 2 minuti jooksul pH-ni 8,3. Mee vabade hapete sisaldus väljendatakse milligramm – ekvivalentides (millimoolides) 1 kg mee kohta, s.o. saadud tiitrimise tulemus (tiiter) korrutatakse 10-ga.

2.1.4. Diastaasiarv

Diastaasiarv näitab mee amülolüütiliste fermentide aktiivsust. Diastaasiarv väljendatakse 1%-lise tärklise lahuse hulgana ml-tes, mis lagundatakse 1 tunni jooksul 1g-s veevabas mees olevate amülolüütilise fermentide toimetel. 1 ml tärklise lahust vastab ühele aktiivsuse ühikule. Töövahendid: keeduklaas 50ml, mõõtkolvid 50 ja 100ml, kaalutopsid, katseklaasid korgiga, pipetid 1ml ja 2ml, bürett, kaalud, vesitermostaat 20°C ja 40°C, pH-meeter, fotokolorimeeter või spektrofotomeeter.

Reaktiivid:

Jää-äädikhappe lahus - 0,2 mooli/l

Naatriumatsetaat x 3H₂O – 0,2 mooli/l

NaCl – 0,1 mooli/l

Joodi lahus – 0,25 mooli/l

Atsetaatpuhver – 0,2 mooli/l, pH=5,0 - segatakse 1 osa äädikhapet ja 3 osa Na-atsetaati; pH kontrollitakse potentsiomeetriliselt ja vajadusel korrigeeritakse, lisades äädikhapet või Na-atsetaadi lahust.

Kombineeritud reaktiiv - segatakse 8 osa tärklise lahust, 5 osa puhverlahust ja 1 osa NaCl lahust; reaktiiv säilib toatemperatuuril kuni 3 kuud.

Tärklise lahus – 0,25 g lahustuvat tärklist, kaalutud täpsusega 0,001 g, segatakse 50 ml keeduklaasis 10-20 ml dest. veega ja viiakse kvantitatiivselt üle koonilisse kolbi, milles keeb 80-90 ml dest. vett, keedetakse 2-3 minutit, kolb jahutatakse 20°C-ni, sisu viiakse üle 100 ml mõõtkolbi ja täidetakse kriipsuni.

Mee lahus – 5 g mett (kaalutud täpsusega 0,01 g) lahustatakse dest. veega 50 ml mõõtkolvis; 1 ml lahust sisaldab 0,1 g mett.

Analüüsi käik

Kuiva katseklaasi mõõdetakse büretist 14.0 ml kombineeritud reaktiivi. Katseklaas suletakse kummikorgiga ja asetatakse 10 minutiks vesivanni 40°C juurde. Seejärel viiakse katseklaasi 1 ml mee lahust. Segatakse viiekordse ümberpööramisega. Katseklaas asetatakse 15 minutiks vesivanni temperatuuriga 40±0,02°C. 2 ml reaktsioonisegu pipeteeritakse 50 ml mõõtkolbi, mis sisaldab 40 ml dest. vett ja 1 ml joodi lahust (20°C juures). Lahus viiakse dest. veega märgini. Kolb suletakse korgiga, segatakse hoolikalt ja hoitakse vesivannil 20°C juures 10 minutit. Kontrollproovis asendatakse mee lahust dest. veega.

Optiline tihedus määratakse fotokolorimeetriselt dest. vee vastu lainepikkusel 590 nm, kasutades küveti 1 cm.

Diastaasiarv arvutatuna 1 g-le veevabale ainele leitakse järgmise valemi abil:

$$X = (D_0 - D_k) * 100 * 80 / D_0 * (100 - W)$$

D₀ - kontrollproovi optiline tihedus

D_k - uuritava lahuse optiline tihedus

80 – ülemineku koefitsient

W – mee niiskusesisaldus, %

2.1.5 HMF-i määramine

Hüdroksümetüülfurfuraali sisalduse määramine põhineb HMF-i UV neeldumisel 284 nm juures. Kuna antud lainepikkusel võivad teised ühendid ka tulemust mõjutada, võrreldakse meelahust ning samasugust lahust, millele on lisatud bisulfit. HMF-i sisaldust arvutatakse pärast lahuse mõõtmist 336nm juures.

Reagendid

Carreze lahus I: lahustada 15 grammi kaaliumheksatsüanoferraati(II) (K₄Fe(CN)₆·3H₂O) vees ning viia lahus 100 ml märgini.

Carreze lahus II: lahustada 30 grammi tsinkatsetaati (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) ning viia lahus 100ml märgini.

Naatriumbisulfiti lahus 0,2g/100g. Valmistada igapäevaselt.

Vajalikud seadmed ja vahendid

Spektrofotomeeter Thermo Spectronic, võimaldab mõõta optilist tugevust lainepikkustel 284nm ning 336nm.

Kvartsküvetid 1cm

Segaja Vortex-Genie 2

Filterpaberid

Analüüsi käik

Kaaluda 5g mett 50ml keeduklaasis. Lahustada lahus 25ml destilleeritud vees ning seejärel viia 50ml mõõtkolbi. Lisada 0,5ml Carreze I lahust ning segada. Lisada 0,5ml Carreze II lahust ning segada. Seejärel viia 50ml märgini. Filtreerida saadud lahus läbi filterpaberi. Esimesed 10ml filtraadist ära kallata ning jätkata filtreerimist. Kui filtreerimisprotsess on lõpule jõudnud, pipeteerida saadud lahusest 5ml kahte katseklaasi. Ühte katseklaasi lisada 5ml destilleeritud vett (näidislahus), teise 5ml naatriumbisulfiti lahust ning segada (võrdluslahus).

Näidislahuse optilist tugevust lainepikkustel 284nm ning 336nm mõõta võrdluslahuse vastu.

HMF väljendatuna $\text{mg/kg} = (A_{284} - A_{336}) \times 149,7 \times 5 \times D / W$,

kus A_{284} - optiline tihedus 284nm juures

A_{336} - optiline tihedus 336nm juures

149,7- konstant

5- proovi kaal

D- lahustumisfaktor (kuna näidis ja võrdluslahuste kogused on 10ml, siis $D=1$)

W- meekogus proovis grammides (Bogdanov, 1977).

2.1.6 Mee õietolmu analüüs

10 g mett lahustatakse 20 ml soojas (40°C) dest. vees, tsentrifuugitakse 10 min 2500 p/min.

Lahus eemaldatakse, sademele valatakse 10-20 ml dest. vett ja tsentrifuugitakse uuesti. Sade

viiakse kapillaaripipeti abil preparaadiklaasile ja kuivatatakse 30° C juures. Kuivanud sademele pannakse tilgake sulatatud glütserool-želatiini ja kaetakse katteklasega. Preparaadil lastakse seista vähemalt ööpäev enne mikroskoobis vaatlemist. Õietolmuterade loendamiseks ja identifitseerimiseks kasutatakse valgusmikroskoopi 400-600 kordse suurendusega (Ricciardelli D`Albore, 1997).

Antud juhul kasutati mikroskoopi OlympusCX21 ja suurendust 40x15.

2.1.7 Standardhälbe arvutamine

Standardhälbe arvutati järgneva valemi abil, kus

$$\sigma = u^A = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

σ - standardhälve

n- katsetulemuste arv

x_i - katsepunkti tulemus

\bar{x} - aritmeetiline keskmine, mis leiti järgneva valemiga:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (\text{Visk, 2005})$$

2.2 Tulemused ja arutelu

Järgnevalt on ära toodud eksperimentaalse osa tulemused.

2.2.1 Mesi nr. 1

Antud mesi on toodetud Hiiumaal, orienteeruv valmimise aeg 2013. aasta suve lõpp. Mett ei ole kuumutatud ja säilitati keskmiselt 10 kraadi juures.

Organoleptilised näitajad	
värvus	Helekollane
lõhn	Hapukas
maitse	Hapukas, magus järelmaitse
konsistents	Ühtlane, kreemjas
kristalliseerumine	Esinevad peened kristallid

Tabel 4. Mee nr. 1 organoleptilised näitajad

Tabelist 4 võib näha, et meel nr. 1 oli iseloomulik hapukas maitse ning lõhn, mis eristas antud mett teistest.

Katsete käigus saadi mee nr. 1 niiskusesisalduseks $17.80 \pm 0,53\%$.

Redutseerivate suhkrute sisalduseks saadi $69,00 \pm 1,82\%$.

Sahharoosi sisalduseks saadi $1,30 \pm 0,32\%$.

Mee vabade hapete sisalduse määramisel tiitriti meelahust 0,1N naatriumhüdroksiidiga ja lõpp-punkt määrati potentsiomeetriliselt. Mee vabade hapete arvuks saadi 60,00 mmol/kg. Lisaks mee vabade hapete sisaldusele mõõdeti ka mee pH. Antud mee pH oli 3,78.

Diastaasiarv

Diastaasarvu määramisel tehti nii algproovi kui ka töödeldud proovide puhul 2 paralleelkatset ning üks pimekatse. Diastaasiarvu tulemused on toodud tabelis 5.

	Diastaasiarv
algproov	$19,46 \pm 0,73$
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 300W, 1 minut	$15,87 \pm 0,66$
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 500W, 1 minut	$7,00 \pm 0,59$
Töödeldud mesi 60°C juures, 1,5h	$17,14 \pm 0,89$

Tabel 5. Mee nr. 1 diastaasiarv

Tabelist 5 on näha, et meel nr.1 oli algselt suhteliselt kõrge diastaasiarv. Töötlemine mikrolaineahjus 300W juures ei vähendanud seda oluliselt, samuti nagu ka kuumutamine 60°C juures. Küll langes diastaasiarv alla normi pärast minutiajalist töötlemist 500W juures mikrolaineahjus.

HMF

HMF-i määramisel tehti nii algproovi kui ka töödeldud proovide puhul 2 paralleelkatset, mis omakorda jaotati veel 2 paralleelkatseks. HMF sisalduse tulemused on toodud tabelis 6.

	HMF-i sisaldus
algproov	8,80±0,42
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 300W, 1 minut	13,43±0,64
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 500W, 1 minut	23,32±0,98
Töödeldud mesi 60°C juures, 1,5h	23,02±0,83

Tabel 6. Mee nr. 1 HMF-i sisaldus

Tabelist 6 on näha, et HMF-i sisaldus oli algselt mees nr.1 suhteliselt madal. Töötlemine mikrolaineahjus 300 W seda olulisel määral ei tõstnud. Küll aga tõusis HMF-i sisaldus pärast kuumutamist 60°C juures ning töötlemisel mikrolaineahjus 500W juures.

2.2.2 Mesi nr. 2

Antud mesi pärineb Hiiumaalt, vurritatud juulis 2013. Tegu on metsaõiemeega. Mesi ei olnud kuumutatud, säilitati toatemperatuuril.

Organoleptilised näitajad	
värvus	Kollakas-pruunikas
lõhn	Erilõhn puudub
maitse	Imal, magusa järelmaitsega
konsistents	Vedel, ühtlane
kristalliseerumine	-

Tabel 7. Mee nr. 2 organoleptilised näitajad

Tabelist 7 tuleneb, et meel nr. 2 puudusid erilised organoleptilised tunnusmärgid.

Katsete käigus saadi Hiiumaa mee niiskusesisalduseks 16.40±0,34%.

Redutseerivate suhkrute sisalduseks saadi 70,10±2,35%.

Sahharoosi sisalduseks saadi 7,00±2,35%.

Mee vabade hapete sisalduse määramisel tiitriti meelahust 0,1N naatriumhüdrosiidiga ja lõpp-punkt määrati potentsiomeetriliselt. Mee vabade hapete arvuks saadi 22,10 mmol/kg.

Lisaks mee vabade hapete sisaldusele mõõdeti ka mee algproovist pH-näitu. Antud mee pH oli 4,44.

Diastaasiarv

Diastaasarvu määramisel tehti nii algproovi kui ka töödeldud proovide puhul 2 paralleelkatset ning üks pimekatse. Diastaasiarvu tulemused on toodud tabelis 8.

	Diastaasiarv
algproov	13,95±0,74
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 300W, 1 minut	8,88±0,58
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 500W, 1 minut	6,94±0,33
Töödeldud mesi 60°C juures, 1,5h	9,12±0,59

Tabel 8. Mee nr. 2 diastaasiarv

Tabelist 8 on näha, et meel nr. 2 olid algselt suhteliselt madal diastaasiarv. Igasugune termiline töötlemine vähendas antud näitajat veelgi ning mikrolaineahjus kuumutamisel 500W juures langes diastaasiarv alla normi.

HMF

HMF-i määramisel tehti nii algproovi kui ka töödeldud proovide puhul 2 paralleelkatset, mis omakorda jaotati veel 2 paralleelkatseks. HMF sisalduse tulemused on toodud tabelis 9.

	HMF-i sisaldus
algproov	23,11±1,29
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 300W, 1 minut	44,86±1,87
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 500W, 1 minut	52,14±4,17
Töödeldud mesi 60°C juures, 1,5h	36,13±2,76

Tabel 9. Mee nr. 2 HMF-i sisaldus

Tabelist 9 näha, et mees nr. 2 oli algselt väga kõrge HMF-i sisaldus. Mikrolaineahjus kuumutamine nii 300W kui ka 500W juures tõstis HMF-i sisalduse normidest kõrgemale.

2.2.3. Mesi nr. 3

Antud mesi on väidetavalt toodetud Viljandimaal 2013. aasta suvel, kuid säilitatud kärkeades ja vurritatud alles jaanuaris 2014.

Organoleptilised näitajad	
värvus	Pruunikas
lõhn	Tugev iseloomulik lõhn
maitse	Tatra, mõrkjas
konsistents	Tahke
kristalliseerumine	Kristalliseerunud

Tabel 10. Mee nr. 3 organoleptilised näitajad

Tabelist 10 on näha, et meel nr. 3 esines tugev ja iseloomulik lõhn. Samuti omas antud mesi ka tatra mee maitset.

Katsete käigus saadi mee niiskusesisalduseks $18,20 \pm 0,25\%$.

Redutseerivate suhkrute sisalduseks saadi $71,00 \pm 2,34\%$.

Sahharoosi sisalduseks saadi $2,50 \pm 0,34\%$.

Mee vabade hapete sisalduse määramisel tiitriti meelahust 0,1N naatriumhüdroksiidiga ja lõpp-punkt määrati potentsiomeetriselt. Mee vabade hapete arvuks saadi 44,30 mmol/kg. Lisaks mee vabade hapete sisaldusele mõõdeti ka mee algproovist pH-näitu. Antud mee pH oli 4,05.

Diastaasiarv

Diastaasarvu määramisel tehti nii algproovi kui ka töödeldud proovide puhul 2 paralleelkatset ning üks pimekatse. Diastaasiarvu tulemused on toodud tabelis 11.

	Diastaasiarv
algproov	$31,70 \pm 3,34$
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 300W, 1 minut	$28,14 \pm 2,25$
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 500W, 1 minut	$22,04 \pm 2,45$
Töödeldud mesi 60°C juures, 1,5h	$25,23 \pm 2,57$

Tabel 11. Mee nr. 3 diastaasiarv

Tabelist 11 on näha, et meel nr. 3 oli algselt väga kõrge diastaasinäitaja. Termiline töötlemine vähendas seda, kuid tulemused püsisid vaatamata sellele väga kõrged.

HMF

HMF-i määramisel tehti nii algproovi kui ka töödeldud proovide puhul 2 paralleelkatset, mis omakorda jaotati veel 2 paralleelkatseks. HMF sisalduse tulemused on toodud tabelis 12.

	HMF-i sisaldus
algproov	2,91±0,06
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 300W, 1 minut	5,34±0,31
Töödeldud mesi mikrolaineahjus, võimsusel 500W, 1 minut	12,73±0,99
Töödeldud mesi 60°C juures, 1,5h	7,49±0,56

Tabel 12. Mee nr. 3 HMF-i sisaldus

Tabelist 12 võib välja lugeda, et meel nr. 3 oli algselt väga madal HMF-i sisaldus. Termilisel töötlemisel see näitaja tõusis, kuid üldjoontes jäi HMF-i sisaldus väga väikeseks.

2.3. Praktilise osa kokkuvõte

	Mesi nr. 1	Mesi nr. 2	Mesi nr. 3
Niiskusesisaldus, %	17.80±0,53	16.40±0,34	18.20±0,25
Redutseerivate suhkrute sisaldus, %	69,00±1,82	70,10±2,35	71,00±2,34
Sahharoosi sisaldus, %	1,30±0,32	7,00±2,35	2,50±0,34
Vabade hapete arv, mmol/kg	60,00	22,10	44,30
Diastaasiarv algproovis	19,46±0,73	13,95±0,74	31,70±3,34
Diastaasiarv (300W)	15,87±0,66	8,88±0,58	28,14±2,25
Diastaasiarv (500W)	7,00±0,59	6,94±0,33	22,04±2,45
Diastaasiarv (60°C)	17,14±0,89	9,12±0,59	25,23±2,57
HMF- sisaldus algproovis, mg/kg	8,80±0,42	23,11±1,29	2,91±0,06
HMF-i sisaldus (300W) mg/kg	13,43±0,64	44,86±1,87	5,34±0,31
HMF-i sisaldus (500W), mg/kg	23,32±0,98	52,14±4,17	12,73±0,99
HMF-i sisaldus (60°C), mg/kg	23,02±0,83	36,13±2,76	7,49±0,56

Tabel 13. Mete kvaliteedinäitajad

Tabelis 13 on kujutatud mete 1-3 mõõdetud kvaliteedinäitajad. Samuti on toodud diastaasiarv ning HMF-i sisaldus mõõdetuna pärast termilist töötlemist. Antud tabelist võib välja lugeda, et mesi nr. 1 ja mesi nr. 3 on suhteliselt happelised, mis väljendus ka mee nr. 1 hapukas maitstes. On näha, et mee nr. 3 põhikvaliteedinäitajad on väga kõrged. Samuti kuumutamise tulemusena ei nõrgene antud mee kvaliteet normidest madalamale. Samas mee nr. 2 kvaliteedinäitajad on suhteliselt nõrgad ning termilise töötlemise käigus muutub mesi põhikvaliteedinäitajate järgi ebakvaliteetseks.

1. Niiskusesisaldus

Tabelist 13 võib välja lugeda, et ükski uuritavatest metest 20%-list piirnormati ei ületanud.

2. Suhkrusisaldus

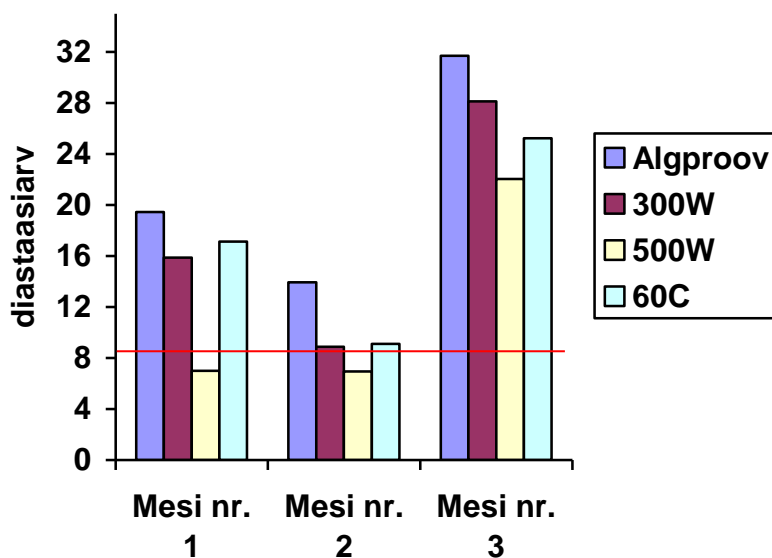
Tabelist 13 võib välja lugeda, et kõikide mete redutseerivate suhkrute sisaldus oli ligikaudu 70%. Antud tulemus vastab piirnormidele, kus on sätestatud vähemalt 60%-line redutseerivate suhkrute sisaldus. Samuti mahuvad 2 mett sahharoosi piirnormidesse, milleks on maksimaalselt 5%. Mesi nr. 2 on veidi kõrgema sahharoosisisaldusega (7,00%). Antud ületamist ei saa siiski pidada drastiliseks ning meekvaliteeti see liiati ei mõjuta.

3. Mee happesus

Määruses on esitatud maksimaalseks vabade hapete sisalduseks mees 50 mmol/kg. Tabelist 13 tuleb, et mees nr. 2 oli antud näitaja normis. Mesi nr. 2 oli üldiselt kõige neutraalsem, mida tõendavad suhteliselt kõrge pH ning vähehappeline maitse.

Mee nr. 3 vabade hapete sisaldus mahtus napilt 50 ühiku sisse. Antud mee algproovi pH oli 4,05 ning maitsest tulenev veidi hapukas maitse viitas selgelt hapete olemasolule mees. Mesi nr. 1 oli tugevalt happeline nii maitset, lõhnalt kui ka kvaliteedinäitajatelt. pH saadi 3,78 ning vabade hapete arv oli 60, mis ületab normi. Antud mee happelisust saab loogiliselt seletada vaid koostise abil. Valge ristiku suur osakaal mee koostisest annab suure happelise mõju, mis avaldub mee kõrgetes happenäitajates.

Mete diastaasiarv



Graafik 1. Mete diastaasiarv

4. Diastaasiarv

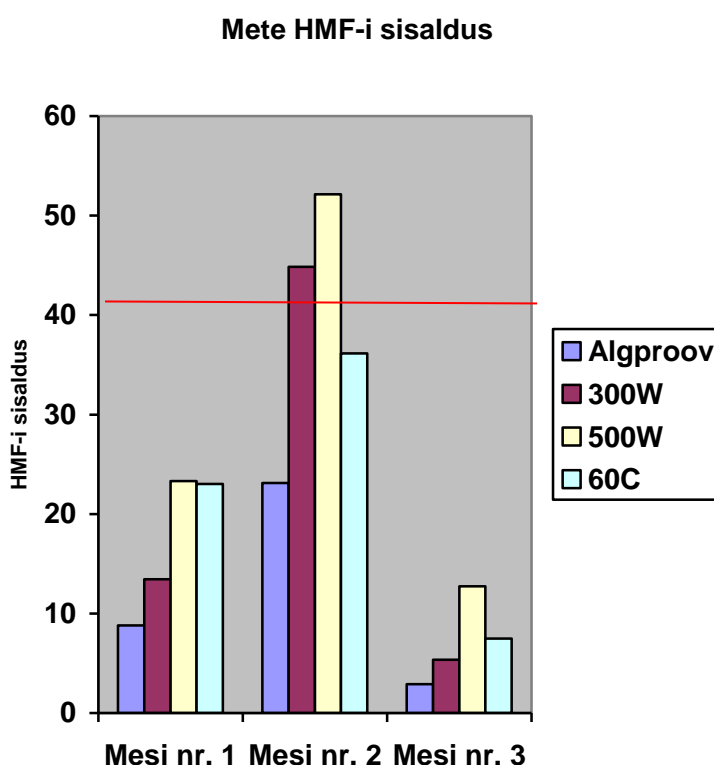
Määrusega on esitatud minimaalseks diastaasiarvuks 8. Tabelit 13 uurides võib jõuda järeldusele, et kõigi kolme mee diastaasiarvud algproovides olid normi piires. Samas tuleb tõdeda, et mee nr. 2 diastaasiarv on suhteliselt madal ning mee nr. 3 diastaasiarv on väga kõrge.

Graafikul 1 on välja toodud termilise töötlemise mõju mee diastaasiarvule. Punane piirjoon tähistab graafikul määruuses välja toodud minimaalset diastaasiarvu väärtust. Graafikust selgub, et kahe mee puhul langes diastaasiarv alla normi pärast 500W juures mikrolaineahjus kuumutamist.

Graafikult 1 võib välja lugeda järgnevat tendentsi- mee termilisel töötlemisel diastaasiarv väheneb. Metel nr. 2 ning 3 oli antud tendents eriti silmatorkav. Meel nr. 3 langes 500W juures kuumutades diastaasiarv 9 ühiku võrra, mis tähendab ligi 30%-list langust esialgsest tulemusest. Meel nr. 2 langes diastaasiarv sellistel tingimustel ligi poole võrra. Mõlemal meel langes diastaasiarv 6 ühiku võrra 60 kraadi juures kuumutades. Väga palju langes mee nr. 1 diastaasiarv 500W juures mikrolaineahjus kuumutamisel. Mee esialgne diastaasiarv oli 19, pärast termilist töötlemist langes antud näit 7 peale. Samas õhktermostaadis kuumutamine

ning madalam mikrolaineahjuvõimsus ei mõjutanud mee antud kvaliteediparameetrit oluliselt, kuigi on märgata alluvust üldisele tendentsile, kus diastaasiarv langes.

Oluline märkida, et kõikide mete puhul mõjutas kõrgema võimsusega kiirus diastaasi hulka olulisel määral. Antud ensüümi hulk oli palju väiksem 500W juures kui 300W juures töödeldes. Samuti mõjutas 500W juures mikrolaineahjus kuumutamine rohkem, kui 60 kraadi juures kuumutamine.



Graafik 2. Mete HMF-i sisaldus

5. HMF

Määrusega on esitatud maksimaalseks HMF-i sisalduseks mees 40mg/kg. Tabeli 13 alusel võib väita, et sarnaselt diastaasiarvuga oli kõigi kolme mee algproovides HMF-i sisaldus normi piires. Ja kuigi mee nr. 2 HMF-i sisaldus oli suhteliselt kõrge (23,11), jääb see kõvasti alla piirist. Väga hea tulemuse sai mesi nr. 3, mille HMF-i sisaldus oli 2,91, mis tõendab mee kõrget kvaliteeti.

Graafikult 2 võib välja lugeda mee termilise töötlemise mõju metele 1-3. Punane joon tähistab määruses välja toodud maksimaalset lubatud HMF-i väärtust. Graafikut uurides selgub, et mee nr. 2 HMF-i sisaldus ületab piiri õhktermostaadis kuumutamisel. Samuti mõjutab kvaliteeti ka mikrolaineahjus kuumutamine.

Mete kuumutamisel on näha veelgi selgemat tendentsi kui diastaasiarvu puhul. Mee termiline töötlemine mõjutab otseselt HMF-i sisaldust mees.

Tabelist 13 võib näha, et sarnaselt diastaasiarvule, mõjutab ka HMF-i teket mikrolaineahjus kuumutamine rohkem kui kuumutamine õhktermostaadis. Samuti mängib ka siin olulist rolli võimsus, mille juures mett töödeldi.

Mesi nr. 3 on HMF-i sisaldust analüüsides kõige kvaliteetsem. Tema HMF-i madal algne sisaldus (2,91) tõusis 5 ühikuni 300W juures töödeldes, 7 ühikuni õhktermostaadis kuumutades ning 12 ühikuni 500W juures kuumutades.

Mesi nr. 2 on algselt väga kõrge HMF-i sisaldusega-23,11 mg/kg, kuid see mesi ei olnud algselt kuumutatud. Mee tavaline kuumutamine õhktermostaadis 60 kraadi juures viis HMF-i sisalduse piirmääradele väga lähedale (36 mg/kg). Kuumutamisel mikrolaineahjus nii 300W kui ka 500W juures tekkis mette liiga suur kogus hüdroksüülmetüülfurfuraali (vastavalt 44 ja 52 mg/kg).

Mees nr. 1 oli algselt suhteliselt madal HMF-i sisaldus (8). Termilise töötlemise käigus suurenes ka mee nr. 1 HMF-i sisaldus, kusjuures kõige rohkem mõjutasid antud näitu 500W juures mikrolaineahjus kuumutamine ning kuumutamine 60 kraadi juures, kui HMF-i sisaldus tõusis 23 ühikuni. Kuumutamine mikrolaineahjus 300W juures mõjutas vähem, kuid siiski näit tõusis 13-ni.

Lähtudes puhtalt diastaasiarvust ning HMF-i sisaldusest on näha selget metevahelist eristumist kvaliteedinäitajate osas. Mee nr. 3 näitajad on oluliselt paremad kui teistel metel ning mesi nr. 2 jääb oluliselt alla teistele metele, kohati minnes normidest välja. Mee nr. 2 suhteliselt madalaid tulemusi võib ehk seletada omapärase taimse päritoluga - kõrge paakspuu õietolmu sisaldus. Mee nr. 3 kõrged kvaliteedinäitajad on tõenäoliselt seotud selle mee taimse päritoluga – väga liigirikas, sisaldab ka kanarbikuliste ja tatra õietolmu. Oluline on võib-olla ka see, et mesi vurritati kärkekest alles jaanuaris.

Mesi	1	2	3
Ristõielised	3	+	38
Roosõielised	17	29	5
Sarikalised	2	2	17
Paju	4	3	12
Valge ristik, mesikas	45	9	8
Punane ristik	1	+	+
Lutsern	2		
Harilik nõiahammas	1	4	3
Kanarbikulised			2
Paakspuu	8	36	+
Pärn			1
Kuslapuu	1	2	
Lodjapuu	1	+	
Vaher	+	2	+
Sirel		1	
Hobukastan		1	
Angervaks	2	1	3
Võilill		+	+
Rukkilill			5
Arujumikas	1		+
Tatar			2
Ohakas			+
Huulõieline	+		
Lilialine	2	1	
Nelgiline		1	+
Põdrakanep			+
Karusmari		2	

Tabel 14. Mete õietolmuanalüüs

+ tähistab tulemust alla 1%

Tabelist 14 on näha mete 1-3 õietolmu analüüsi tulemusi. Mees nr. 1 on koguseliselt palju valget ristikut, samas on ka märkimisväärselt suur kogus roosõieliste õietolmu. Vähem on mees nr. 1 paju, sarikaliste ning ristõieliste õietolmu. Mees nr. 2 domineerib paakspuu õietolm. Võrreldes teiste metega on suur roosõieliste osakaal, samas paju ja sarikalisi on vähem. Kuslapuu ja lodjapuu sisaldus on küll väike, kuid need võivad mõjutada mee koostist. Mees nr. 3 on üle kolmandiku ristõieliste õietolmu, kuid organoleptilistele omadustele ja kvaliteedinäitajatele mõjuvad eelkõige tatar, kanarbikulised ja võimalik, et ka sarikalised ning rukkilill.

2.4. Praktilise osa järeldused

1. Niiskusesisaldus

Määrustega on esitatud maksimaalseks niiskuseprotsendiks õiemee puhul 20%. Tabelist 13 võib välja lugeda, et ükski uuritavatest metest seda piiri ei ületanud.

2. Suhkrusisaldus

Normides on ette nähtud redutseerivate suhkrute sisaldus õiemees vähemalt 60g 100g mee kohta ehk 60% ning sahharoosisisalduseks maksimaalselt 5%. Tabelist 13 tuleneb, et redutseerivate suhkrute osas vastavad kõik meet antud näitudele. Sahharoosi sisaldus oli liiga kõrge mee nr. 2 puhul, kus mõõdeti 7%-list sisaldust.

3. Mee happesus

Tabelist 13 tuleneb, et mee vabade hapete sisaldus on metel 2 ja 3 normi piires. Meel nr. 1 on vabade hapete arv 10 ühiku võrra üle normi, samas ei olnud käärimise tunnuseid. Mesi nr. 1 oli algselt maitset hapukam kui teised ning selle pH oli madalam kui kahel teisel meel. Kuna tegu oli suve lõpu meega, mis võeti tarust vahetult enne mesilaste söötmist, võis see mesi olla ka mitte päris valminud.

4. Diastaasarv

Tabelist 13 ning graafikust 1 tuleneb, et mete algnäidud olid kõik normi piires. Termiline töötlemine alandab diastaasiarvu. 500W juures mikrolaineahjus kuumutades 1 minuti langes metel 1 ja 2 diastaasiarv alla normi.

5. HMF

Tabelist 13 ning graafikust 2 tuleneb, et kõikide mete HMF-i sisaldus on normi piires. Termiline töötlemine tõstab HMF-i sisaldust mees oluliselt. Mete 1 ja 3 puhul tasub märkida, et vaatamata termilisele töötlemisele ei tõusnud HMF-i sisaldus üle normi. Mee nr. 2 HMF-i

sisaldus tõusis üle normide pärast termilist töötlemist mikrolaineahjus nii 300W kui ka 500W juures.

6. Seos mee päritoluga

Mee termiline töötlemine mõjutab selle kvaliteeti ning muudab kvaliteedinäitajaid kehvemaks. Kõikides metes tõusis HMF-i sisaldus pärast kuumutamist ning kiirgusega töödeldes (mikrolaineahjus). Samuti oli kõikides metes diastaas allunud tugevale mikrolaineahju mõjule ning kahes mees langes diastaasiarv ka pärast tavalist kuumutamist. Kõik kvaliteedinäitajad on tõenäoliselt tugevalt seotud mee päritoluga. Väga tugevat mõju avaldas ilmselt paakspuu kõrge sisaldus mee nr. 2, milles olid kehvemad HMF-i ja diastaasi näitajad kui teistes metes. Samuti mängis mee koostis olulist rolli ka teistes kvaliteedinäitajates nagu happesus ja suhkrusisaldus. Kuna tegu oli segamete ehk polüfloorsete metega, siis täpsemaks kvaliteedi hindamiseks peaks keskenduma nende koostisosade analüüsile ning uurima iga taime konkreetset mõju mee kvaliteedinäitajatele. Kuna selline analüüs on praktiliselt üsna võimatu ja leidub ka vähe infot erinevate taimede nektari mõju kohta, siis tulemustest tehtud järeldused jäävad enamjaolt hüpoteetilisteks.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö põhieesmärk oli uurida termilise töötlemise mõju meekvaliteedile. Allikaid antud temaatikal leidis ohtralt, millede seas oli ka eestikeelseid, mis vihjab antud teema aktuaalsusele ka Eesti toidumaastikul.

Mee kvaliteet sõltub paljudest teguritest ja näitajatest. Väga olulised on organoleptilised näitajad- värv, lõhn ja maitse. Samuti on oluline mee kristalliseerumise aste. Suhkrute sisaldus ning redutseerivate suhkrute vahekord mees mängib olulist rolli. Olulised on mee happesus ning vabade hapete arv. Mainimistväär on ka niiskusesisaldus, mida antud töö praktilises osas korduvalt mõõdeti.

Mee kvaliteeti, värskust ning tervislikkust iseloomustavad kõige paremini diastaasiarv ning HMF-i sisaldus. Need 2 näitajat on omavahel väikeses seoses- kui üks aja jooksul väheneb, siis teine suureneb. Sarnast mõju omab mõlemale ka termiline töötlemine. Mee kuumutamisel kasvab HMF-i kogus mees. Kuna hüdroksümetüülfurfuraal on fruktoosi laguprodukt, siis antud suhkrurikas mees on potentsiaalne HMF-i kogus suurem, kui mees, milles domineerib glükoos. Diastaasiarv üldjuhul termilise töötlemise mõjul väheneb.

Mee praktilise osa tulemustest saadi esimesele hüpoteesile positiivne vastus. Mee termiline töötlemine halvendab selle kvaliteeti. Ühe mee proovi puhul muutis termiline töötlemine mett seaduse järgi ebakvaliteetseks. Nii mikrolaineahjus kuumutamisel kui ka kuuma õhuga kuumutamisel suurenes kõikides metes HMF-i sisaldus. Üldjuhul vähenes samal põhjusel mees diastaasiarv.

Samas kahtluse alla võib seada töö teise hüpoteesi, kus oli väidetud, et kuumutamine ning kiirgus mõjuvad mee ühtemoodi. Katsetest tuli selgelt välja see, et diastaasi ning HMF-i hulk erinesid proovides pärast mikrolaineahjus või õhktermostaadis töötlemist. Samuti mängis suurt rolli ka see, mis võimsuse juures mett mikrolaineahjus töödeldi. 300W juures soojendades ei olnud kvaliteedi langus nii järsk kui 500W juures.

Samuti tuli töös välja, et meekvaliteet sõltub väga palju mee koostisest. Erinev taimne päritolu mõjutab oluliselt nii organoleptilisi kui füüsikalisi-keemilisi näitajaid ning ka

tundlikkust termilisele töötlemisele.. Antud töös oli uuritud 3 erinevat mett, mille algproovide näitajad erinesid kardinaalselt ning mõned näitajad ei sobinud isegi määruses esitatud normide piiridesse.

Üldiselt võib pidada mett omamoodi elavaks organismiks. Iga mesi võib olla erinev, igas mees on oma eripära ning mett tuleks hinnata vastavalt sellele, mis koostisosadest see koosneb. Seaduse lihtsustamiseks, mis on ka iseenesest mõistetav, on tehtud kõikidele metele üldised normid, kuhu üldjuhul ka mahutakse.

SUMMARY

The main purpose of current research was to observe heat treatment influence on honey's quality parameters. There was a lot of materials on the basis, also in Estonian language, which refers to topic's actuality on Estonian foodmarket.

The quality of honey depends on many factors and parameters. Very important are the organoleptical characteristics- color, smell and taste. The degree of crystallization of the honey is also important. Sugar content and reducing sugars ratio play an important role in honey. The acidity of honey is important and the number of free acids. Worthy of mention is the moisture content, which was measured repeatedly in the practical part of this work.

Quality, freshness and wholesomeness of honey are best describe by diastase number and content of HMF. These two parameters are in a little relation to each other- if one decreases, the other increases. Heat treatment has a similar impact on them. Honey's heat treatment increases amount of HMF in honey. As hydroxymethylfurfural is a breakdown product of fructose, the more fructose honey has, the more potential HMF content honey might have. When dominating reducing honey is glucose, then potential HMF content is smaller. Generally diastase number decreases from the influence of heat treatment.

Practical part of this work gave positive answer to the hypothesis nr. 1. Heat treatment of honey impacts on it's quality. One of the honeys become unsuitable after thermal treatment. Thus, heating in microwave gave the same impact- content of HMF increased. Generally same impact was on diastase number aswell.

However, the hypothesis number 2, which was claimed that radiation and high temperature have similar impact, is not quite correct. It became clear from experiments that the amount of HMF and diastase after the samples were heat treated and heated in microwave were different. Similarly, there was a difference of power, which was honey heat treated in. Heating in 500W affected honey's quality parameters much more than heating in 300W.

It became clear, that quality of honey depends very much on it's composition. Different plants tolmusegud may have different impact on quality parameters.

Generally, honey can be considered as a living organism . Any honey can be different , each honey has it's own characteristics , and honey should be judged according to what components it consists of. It is self-explanatory that law is made simplify the process and to make same rules for everyone.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. M. Ahmed, N. Djebli, S. Aissat, B. Khiati, A. Meslem, S. Bacha. In vitro activity of natural honey alone and in combination with curcuma starch against *Rhodotorula mucilaginosa* in correlation with bioactive compounds and diastase activity.- *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2013, 3(10), 816-821
2. S. Ajlouni, P. Sujirapinyokul. Hydroxymethylfurfuralaldehyde and amylase contents in Australian honey.- *Food Chemistry*, 2010, 119, 1000-1005
3. Anna Aunap. Mesiniku meelespea. Mee kvaliteet. 2011, Eesti Mesinike Liit, 3-9
4. P. K. Bath, N. Singh. A comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey. *Food Chemistry*, 1999, 67, 389-397.
5. S. Bogdanov. Harmonized methods of the European Honey Commission.- *Apidologie*, 1977, 1-59.
6. M. Ciappini, E. Tosi, E. Re, H. Lucero. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content.- *Food Chemistry*, 2002, 77, 71-74
7. E. S. Chernetsova, G. E. Morlock. Assessing the capabilities of direct analysis in real time mass spectrometry for 5-hydroxymethylfurfural quantitation in honey. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 314, 22-32.
8. Eesti Vabariigi standard EVS 738:1997
9. O. Ecuero, I. Dobre, M. Fernandez-Gonzalez, M. Carmen Seijo. Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon.- *Food Chemistry*, 2014, 149, 84-90.
10. B. Fallico, M. Zappala, E. Arena, A. Verzera. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys.- *Food Chemistry*, 2004, 85, 305-313.
11. T. Fuchikawa, I. Shimizu. Effects of temperature on circadian rhythm in the Japanese honeybee, *Apis cerana japonica*.- *Journal of Insect Physiology*, 2007, 53, 1179-1187.
12. A. P. Gonzales, L. Burin, M. P. Buera. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food Research International*, 1999, 32, 185-191.
13. H. M. Habib, F. T. Al Meqbali, H. Kamal, U. D. Souka, W. H. Ibrahim. Physicochemical and biochemical properties of honeys from arid regions.- *Food Chemistry*, 2014, 153, 35-43.

14. T. Kahraman, S. K. Buyukunal, A. Vural, S. S. Altunatmaz. Physicochemical properties in honey from different regions of Turkey.- *Food Chemistry*, 2010, 123, 41-44.
15. H. Kamal, H. M. Habib, F. T Al Meqbali, U. D. Souka, W. H. Ibrahim. Bioactive components, antioxidant and DNA damage inhibitory activities of honeys from arid origins. *Food Chemistry*, 2014, 153, 28-34
16. M. I. Khalil, S. A. Sulaiman, S. H. Gan. High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year.- *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48, 2388-2392.
17. I. K. Krabagias, A. Badeka, S. Kontakos, S. Karabournioti, M. G. Kontominas. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics.- 2014, 146, 548-557.
18. J. Kretavicius. Skirtingos biologine kilmes medaus savybes ir kokybiniai rodikliai ju sasaju su dekrystaliza vimu.- Aleksandro Stuglinskio Universitetas Lietuvos Agrariniu ir Mišku Mosklu Centras, 2011.
19. S. Kowalski. Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwave processing.- *Food Chemistry*, 2013, 141, 1378-1382.
20. S. Kowalski, M. Lukasiewicz, A. Duda-Chodak, G. Ziec. 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF)- Heat-Induced Formation, Occurrence in Food and Biotransformation- a Review.- *Polish Journal of Food and Nutritional Science*, 2013, 63(4), 207-225.
21. M. Lukasiewicz, S. Kowalski, S. Bednarz, M. Panus. Diastase number changes during thermal and microwave processing of honey.- *Czech Journal of Food Science*, 2012, 30(1), 21-26.
22. A. B. Manzanares, Z. H. Garcia, B. R. Galdon, E. R. Rodriguez, C. D. Romero. Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain.- *LWT- Food Science and Technology*, 2014, 56, 572-578.
23. R. F. A. Moreira, C. A. B. De Maria, M. Pietroluongo, L. C. Trugo. Chemical changes in the non-volatile fraction of Brazilian honeys during storage Under tropical conditions.- *Food Chemistry*, 2007, 104, 1236-1241.
24. A. Moussa, D. Noureddine, A. Saad, M. Abdelmalek. Influence of temperature in the inhibitory potency of Eucalyptus honey against *Candida albicans*.- *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 2012, 1, 5567-5570.

25. M. J. Nozal, J. L. Bernal, L. Toribio, J. J. Jimenez, M. T. Martin. High-performance liquid chromatographic determination of methyl anthranilate, hydroxymethylfurfural and related compounds in honey.- *Journal of Chromatography A*, 2001, 917, 95- 103
26. M. Oroian. Measurement, prediction and correlation of density, viscosity, surface tension and ultrasonic velocity of different honey types at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119, 167-172.
27. S. Panseri, A. Catalano, A. Giorgi, F. Arioli, A. Procopio, D. Britti, L. M. Chiesa. Occurrence of pesticide residues in Italian honey from different areas in relation to its potential contamination sources.- *Food Control*, 2014, 38, 150-156.
28. F. Pasini, S. Gardini, G. L. Marcazzan, M. F. Caboni. Buchwheat honeys: Screening of composition and properties.- *Food Chemistry*, 2013, 141, 2802-2811
29. P. Przybylowski, A. Wilczynska. Honey as an environmental marker.- *Food Chemistry*, 2001, 74, 289-291.
30. G. Ricciardelli D`Albore. *Textbook of Melissopalynology*. Apimondia Publishing house, Bucharest, 1997.
31. M. Sak-Bosnar, N. Sakac. Direct potentiometric determination of diastase activity in honey.- *Food Chemistry*, 2012, 135, 827-831
32. N. Sakac, M. Sak-Bosnar. A rapid method for the determination of honey diastase activity.- *Talanta*, 2012, 93, 135-138
33. I. Sergiel, P. Pohl, M. Biesaga. Characterisation of honeys according to their content of phenolic compounds using high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry.- *Food Chemistry*, 2014, 145, 404-408.
34. S. Serrano, M. Villarejo, R. Espejo, M. Jodral. Chemical and physical parameters of Andalusian honey: classification of Citrus and Eucalyptus honeys by discriminant analysis.- *Food Chemistry*, 2004, 87, 619-625.
35. M. F. Silvano, M. S. Varela, M. A. Palacio, S. Ruffinengo, D. K. Yamul. Physicochemical parameters and sensory properties of honeys from Buenos Aires region.- *Food Chemistry*, 2014, 152, 500-507.
36. N. Spano, L. Casula, A. Panzanelli, M. I. Pilo, P. C. Piu, R. Scanu, A. Tapparò, G. Sanna. An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey.- *Talanta*, 2006, 68, 1390-1395.
37. M. Zappala, B. Fallico, E. Arena, A. Verzera. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison.- *Food Control*, 10, 1011-1016

38. J. Zhou, Y. Qi, J. Ritho, L. Duan, L. Wu, Q. Diao, T. Li, J. Zhao. Analysis of maltooligosaccharides in honey samples by ultra-performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection.- *Food Research International*, 2014, 56, 260-265.
39. D. Tomasini, M. R. F. Sampaio, S. S. Caldas, J. G. Buffon, F. A. Duarte, E. G. Primel. Simultaneous determination of pesticides and 5-hydroxymethylfurfural in honey by the modified QuEChERS method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry.- *Talanta*, 2012, 99, 380-386.
40. E. Tosi, R. Martinet, M. Ortega, H. Lucero, E. Re. Honey diastase activity modified by heating.- *Food Chemistry*, 2008, 106, 883-887
41. Vabariigi Valitsuse 19. veebruar 2004 määrus nr 41, Mee koostis- ja kvaliteedinõuded ning märgistamise erinõuded, RT I 2004, 11, 66
42. U. Visk. Veearvutus ja määramatus.- Tartu Ülikooli Teaduskool, 2005
43. E. Übi. Kuldne tervis. 1997, Maalehe Raamat, 11-24