

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskond

Toiduainete instituut

**MEE MUDELLAHUSTE OMADUSED JA
KRISTALLISEERUMINE**

Magistritöö

KATI ENGMANN

Toidutehnika ja tootearenduse õppekava KATM02/11

TALLINN 2015

TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Faculty of Chemical and Materials Technology

Department of Food Processing

**THE PROPERTIES AND CRYSTALLIZATION OF
THE MODEL SOLUTIONS OF HONEY**

Master thesis

KATI ENGMANN

Food engineering and product development KATM02/11

TALLINN 2015

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Autor: Kati Engmann

.....
(allkiri ja kuupäev)

Üliõpilase kood: 121322KATM

Töö vastab kehtivatele nõuetele:

Juhendaja: Evelin Kivima
Teadur, Toidu- ja Fermentatsioonitehnoloogia Arenduskeskus

.....
(allkiri ja kuupäev)

Kaitsmisele lubatud “.....” 201.....a.

Toiduainete instituudi direktor professor Raivo Vokk

.....

ANNOTATSIOON

Töö ülesandeks oli uurida, kuidas mõjutavad glükoos, fruktoos ja sahharoos glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahuste viskoossust, kristallisatsiooni protsesse ning vee aktiivsuse muutust ajas konstantsel temperatuuril. Glükoosi, fruktoosi ning sahharoosi lahused valmistati meele sarnaste kontsentratsioonidega. Uuriti glükoosi, fruktoosi ja sahharoosi omavaheliste suhete (50:50, 45:55, 55:45, 60:40, 40:60) ning niiskussisalduse (15%, 17%, 19%) mõju lahuste viskoossustele erinevate temperatuuride juures. Võrreldi vee aktiivsuste muutusi ajas.

Töö tulemusena leiti, et kõik uuritud suhkrulahused olid Newtoni vedelikud, sarnanedes selle poolest metega. Lahuste viskoossuseid mõjutasid niiskussisaldus ja temperatuur. Mida kõrgemad oli suhkrulahuste niiskussisaldused ning temperatuur, seda madalamad olid suhkrulahuste viskoossuste väärtused. Vee aktiivsus langes ajas püsiva temperatuuri korral. Suuri erinevusi uuritavatel lahustel omavahel polnud. Kõik lahused etteantud ajavahemikul püsiva temperatuuri jooksul ei kristalliseerunudki.

Töö koosneb kirjanduse ülevaatest ja eksperimentaalsest osast. Kirjanduse ülevaates kirjeldatakse viskoossuse, vee aktiivsuse, kristallisatsiooni mõisteid, antakse ülevaade meest ning mees leiduvatest peamistest suhkrutest: glükoosist, fruktoosist ja sahharoosist; ning nende viskoossuste sõltuvusest. Eksperimentaalses osas on ära toodud katsetes saadud suhkrulahuste viskoossused, nende omavaheline võrdlus ning sõltuvused. Samuti on esitatud vee aktiivsuse muutused ajas kindlal temperatuuril. Kristallisatsiooni protsessid on visualiseeritud piltide näol.

Töö koosneb 48 leheküljest, 18 joonisest, 12 tabelist ja 4 võrrandist.

ABSTRACT

The specific tasks of the paper were to study how glucose, fructose and sucrose influence the viscosity of solutions, that consist of glucose-fructose-sucrose, to analyse the process of crystallization as well as to study and give an overview of the change of water's activity in time at constant temperature. The glucose, fructose and sucrose solutions were prepared with the similar concentrations to honey. The paper studies relations between glucose, fructose and sucrose in various concentrations (50:50, 45:55, 55:45, 60:40, 40:60) and as well as the influence of humidity level (15%, 17%, 19%) towards viscosity of hydrosols at various temperatures. In addition the change of water activity in time was measured.

As a consequence the end result of that paper is that all examined sugar solutions were the Newtonian fluids. As one can see the humidity level and temperature had quite big influence on the viscosity of hydrosols. The higher the humidity level and temperature of sugar solutions, the lower were values of viscosity. The water activity dropped in time at a constant temperature. There were no big differences between the relations of hydrosols. Not all the sugar solutions crystallized in the time given at a constant temperature.

The paper consists of the overview of academic literature part and experimental part. In the literature part, the keywords such as viscosity, water activity and crystallization are described. Also an overview is given of honey and its main sugars: glucose, fructose and sucrose: their dependence in viscosity is represented. In the experimental part, the results of experiments with sugar solutions and their viscosity, also the end comparison between various sugar solutions and their dependences are given. The water activity changes in time at constant temperature are also shown. The processes of crystallization have been described in pictures.

The paper consists of 48 pages, 18 drawings, 12 tables and 4 equations.

SISUKORD

SISUKORD	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1 REOLOOGIA.....	8
1.1.1 Vee aktiivsus.....	8
1.1.2 Viskoossus	9
1.2 KRISTALLISATSIOON	12
1.3 MESI	13
1.3.1 Mee koostis	13
1.3.2 Mee vee aktiivsus.....	15
1.3.3 Mee viskoossus	15
1.3.4 Mee kristallisatsioon	17
1.4 SUHKRUD.....	19
1.4.1 Glükoos	19
1.4.2 Fruktoos	21
1.4.3 Sahharoos.....	23
2 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	25
2.1 Materjalid ja meetodid	25
2.1.1 Materjalid.....	25
2.1.2 Meetodid	26
2.2 Tulemused ja arutelu	27
2.2.1 Vee aktiivsus suhkrulahustel	27
2.2.2 Suhkrulahuste viskoossuse sõltuvus nihkekiirusest.....	29
2.2.3 Suhkrulahuste viskoossuste sõltuvus temperatuurist.....	30
2.2.4 Suhkrulahuste viskoossuste sõltuvus glükoosi ja fruktoosi suhtes.....	32
2.2.5 Suhkrulahuste viskoossuste muutumine ajas.....	36
2.2.6 Suhkrulahuste kristallisatsioon	37
2.3 Järeldused.....	39
KOKKUVÕTE	40
SUMMARY	42
KASUTATUD KIRJANDUS	44

SISSEJUHATUS

Mesi on viskoossne, kristalliseernud või siirupitaoline magusa maitsega toiduaine, mis on valmistatud mesilaste poolt korjatud nektarist. Mee koostis ning vahekord on vägagi erinev, sõltudes piirkonnast, hooajast, mesilasliigist ja nektari taimedest (Singhal, Kulkarni & Rege, 1997).

Mesi koosneb erinevatest suhkrutest, millest põhilised kaks on suhteliselt sarnaste proportsioonidega fruktoos ja glükoos (Crane, 1980). Need kaks moodustavad koos kogusuhkrute osakaalust 85-95% (Crane, 1975). Vähesel määral leidub mees valke, orgaanilisi happeid, dekstriine, alkaloidide, mineraalaineid ja eeterlikke õlisid (Ensiminger *et al.*, 1995).

Mesi on paks vedelik, mis omab kõrget viskoossust, madalat vee aktiivsust ning kristalliseerub aja jooksul. Mee viskoossus on oluline, teadmaks, mil viisil peab mett töötleva ning kuidas seda säilitada, et mesi oleks kristallide vaba (Sirge, 1999).

Antud töö eesmärgiks on uurida mes leiduvate peamiste suhkrute (glükoos ja fruktoos) ning sahharoosi mõju viskoossusele, vee aktiivsusele ning kristalliseerumisele. Uuriti glükoosi, fruktoosi ja sahharoosi kontsentratsiooni, niiskuse ning temperatuuri lahuste viskoossustele. Vaadeldi, kuidas muutub küllastunud suhkrulahuste vee aktiivsus püsiva temperatuuri juures ning kui kiiresti toimub lahuste kristallisatsioon. Palju on uuritud erinevate suhkrute kontsentratsiooni mõju lahuste viskoossustele ning vee aktiivsust puhastel üleküllastunud suhkrulahustel, kuid erinevate üleküllastatud suhkrulahuste kohta on infot väga vähe.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 REOLOOGIA

Reoloogia on teadus vedelike voolavusest ja tahkete ainete deformatsioonist. Reoloogia uurib selliseid ilminguid nagu lahuse „ronimist“, pingerelaksiooni, jäikust, mittelineaarset pingedeformatsiooni ja viskoossust (Haynes, 2015).

Reoloogilised omadused toiduainetel on väga kasulikud nende töötlemisel, käitlemisel ja säilitamisel (Rielly, 1997). Mitmetes uurimustöodes on täheldatud seost viskoossuse ja erinevate mete vahel. Samuti on leitud seos nihkekiiruse ja viskoossuse ning temperatuuri ja viskoossuse vahel (Sopade, *et al.*, 2002).

1.1.1 Vee aktiivsus

Vee aktiivsus on defineeritud toidu veeauru rõhu (p) ja puhta veeauru (p_0) rõhu suhtena samal temperatuuril. Sellest järeldades on puhta vee vee aktiivsus 1 ning iga vettsiduv aine põhjustab $p < p_0$ ja vee aktiivsus on < 1 (Hadorn & Zürcher, 1974).

Mitte vee kogus vaid vee aktiivsus (a_w) toidusüsteemis mõjutab mikrobioloogia kasvu toidus, limiteerides vee aktiivust alla poole, pärsib bakterite kasvu või nende poolt toksiinide produtseerimist (Beuchat, 1983). Mikroorganismide arenguks vajalik vee aktiivsus jääb alla 0,98 (vastavalt 0,70 hallitusseente, 0,8 pärmseente ning 0,90 bakterite jaoks) (Gleiter, Horn & Isengard, 2006).

Iga individuaalne koostisosa omab küllastumisel enda vee aktiivsuse tasakaalukonstanti, näiteks glükoosil on see 25°C juures 0,891 (Ruegg & Blanc, 1981). Kui küllastumine glükoosilahusel jõuab üleküllastumiseni, näiteks pärast kuumutamist, siis vee aktiivsus langeb. Kui üleküllastumine on termodünaamiliselt mittetasakaalustavaks jõuks, siis üleküllastunud liiglahus on sunnitud kristalliseeruma välja ja vee aktiivsus lahusel kasvab kuni tasakaalustatud lahuse kontsentratsioonini. Seega kui kristalliseerunud osakestega ning vedela faasiga segu, näiteks kristalliseerunud mett, soojendatakse kuni glükoosikristallide lahustumiseni, siis vee aktiivsus sellel üleküllastunud lahusel tõuseb, kuniks vee aktiivsus on reeglipärane. Vee aktiivsus sõltub moolide hulgast lahuses (Zamora & Chirife, 2006).

1.1.2 Viskoossus

Vedeliku viskoossust iseloomustab selle vastupanu voolamiseks, täpsemalt vedeliku hõõrde suurus voolamisühikus (Koleske, 1995).

Nihke deformatsioon on näitlikustatav mängukaartide pakina, millest iga kaart kujutab õhukest nihke tasapinda, mis on veidikene oma lähimast naabrist kaugemale nihkunud (joonis 1). Kui jõudu rakendatakse pealmisele tasapinnale (paksus dy), nihkub tasapind teistest tasapindadest kauguse (dx) võrra. Täielik paksus on Δy ja täielik kaugus on Δx . Nihke deformatsioon γ (võrrand 1) on suhe kogu kauguse Δx ja kogu paksuse Δy vahel (Koleske, 1995).

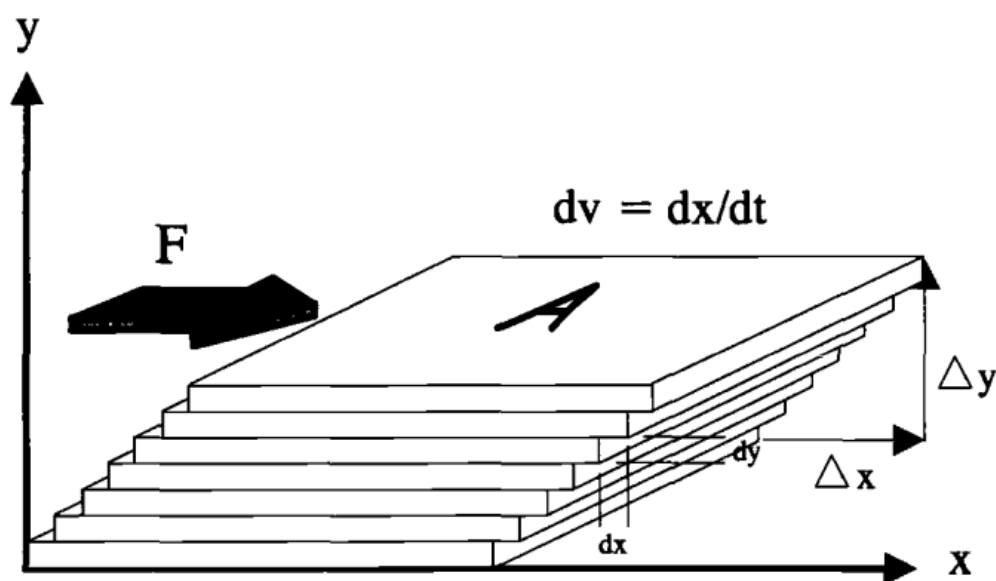
Võrrand 1. Nihkedeformatsioon (Koleske, 1995)

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y}$$

Materjalile mõjuv jõud tekitab materjali sees pinge. Joonise 1 põhjal võib järeldada, et nihkepinge (τ) on jõu (F), mis on vajalik säilitamiseks stabiilset nihke liikumist vastu vedeliku takistust, ja nihke teinud pinna pindala (A) suhe (võrrand 2) (Koleske, 1995). Kasulik nihkepinge võimaldab vedelikul voolata vastavalt tema sismisele vastupanujõule (Rouette, 2001).

Võrrand 2. Nihkepinge (Koleske, 1995)

$$\tau = \frac{F}{A}$$



Joonis 1. Piltlikut nihke kujutamne (Koleske, 1995).

Mitte ainult nihkepinge väärtus ei kirjelda vaid viskoossust, vaid ka nihkekiirus. Nihkekiirus $\dot{\gamma}$ (võrrand 3) on kiiruse gradient dv ehk kiiruse muutus iga ühiku nihkuvate pindade vahelise kõrguse dy kohta (Koleske, 1995).

Võrrand 3. Nihkekiirus (Koleske, 1995).

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\Delta\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)}{\Delta t} = \frac{\Delta\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)}{\Delta y} = \frac{\Delta v}{\Delta y}$$

Viskoossus on defineeritud vedeliku sisehõõrdumisena või selle võimena takistada voolamist (Bourne, 2002).

Viskoossus (η) on füüsikaline omadus, mis on defineeritud nihkepinge (τ) ja nihkekiiruse ($\dot{\gamma}$) suhtena (võrrand 4) (Myerson, 2001). Viskoossuse ühik on esialgselt defineeritud cgs süsteemis, kus selle ühikuks oli puuaas (pr. k *Poise*), tähiseks P. SI ühikutes on viskoossuse ühikuks $N*s*m^{-2}$. Et aga paskal on $N*m^{-2}$, tähistatakse viskoossust enamasti ühikuga $Pa*s$ (Shelby, 2005).

Võrrand 4. Viskoossus (Koleske, 1995)

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

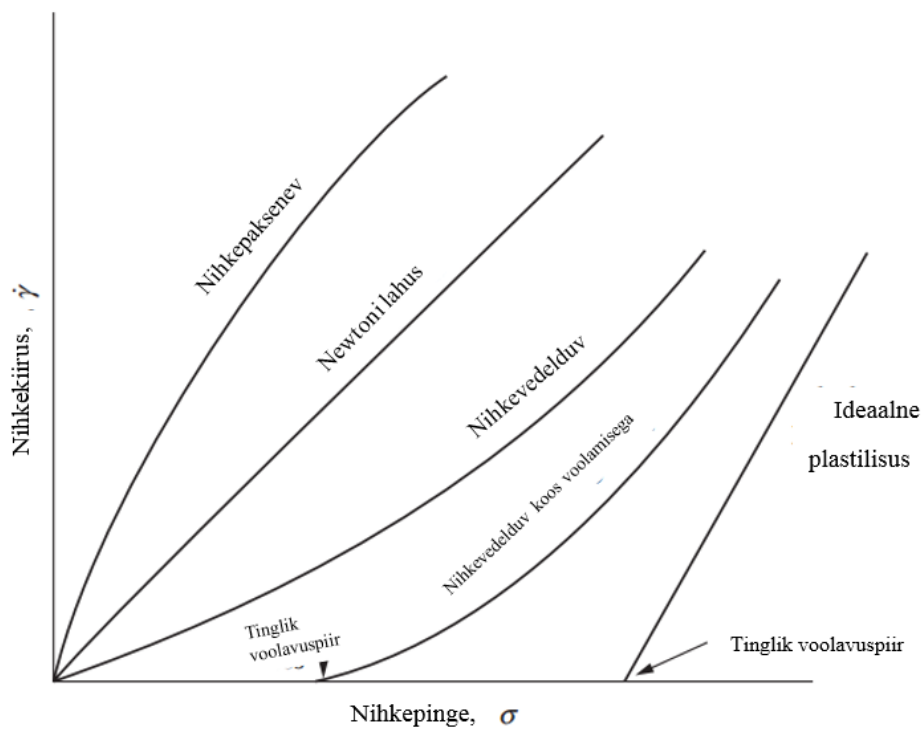
Viskoossus sõltub suuresti molekulaarsetest interaktsioonidest, mistõttu viskoossuse muutus sõltub rohkem koostisest kui temperatuurist ja tihedusest (Reyna *et al.*, 2011). Seetõttu kasutatakse viskoossust voolavuse klassifitseerimisel erinevates toiduainetes (Rao *et al.*, 2014).

Kui suhe nihkepinge ja nihkekiiruse vahel on lineaarne, on tegemist Newtoni materjaliga (Myerson, 2001). Newtoni vedelikud alluvad Newtoni seadustele (Rouette, 2001). Viskoossus on püsiv konstantsel temperatuuril ning nihkekiirusel (Yaszemski, *et al.*, 2004). Newtoni vedelike viskoossus suureneb aine kontsentratsioon suurendades lahuses ja väheneb temperatuuri tõusmisel (Myerson, 2001). Konstantsel temperatuuril sõltub viskoossus ainult nihkekiirusest, teisel juhul lisaks ka nihkepinge kestvuse ajast (Rao *et al.*, 2014).

Mitte-Newtoni vedelikud ei allu Newtoni seadustele. Mitte-Newtoni vedelikeks on peamiselt polümeeri lahused, kolloidid, dispersioonid ja suspensioonid (Koleske, 1995). Neil pole viskoossuse konstanti, vaid selle asemel on materjali funktsioon (nihkekiiruse või nihkepinge funktsioon) (Rouette, 2001; Koleske, 1995). Mitte Newtonilised toiduained jagatakse kahte kategooriasse: ajast mittesõltuvad ja ajast sõltuvad. Ajast sõltumatu voolamine

võib olla kas nihketõttu vedeldav (pseudoplastiline) või nihke tõttu paksenev (dilantne) vedelik. Sõltuvalt, kas viskoossus kasvab või kahaneb, vastavalt toiduaine nihkepinge vähenemisele. Paljud mitte Newtoni vedelikud on pseudoplastilise käitumisega (Rao *et al.*, 2014). Nihke tõttu paksenevaid (*shear-thickening*) toiduaineid esineb harva (Rao *et al.*, 2014).

Tuntumad lahustid on Newtoni vedelikud (Myerson, 2001). Newtoni vedelikeks on enamasti metest, filtreeritud apelsiinimahla, muna, sahharoosi lahused, piim (Rao *et al.*, 2014). Vett nimetatakse parimaks Newtoni vedelikuks (Bourne, 2002). Joonis 2 illustreerib Newtoni ja ajast sõltumatute mitte-Newtoni lahuste voolavuskõveraid. Nihkekiirus on graafikupunkti abtsissil (x-telg) ja nihkepinge punktiks ordinaadil (y-telg) (Rao *et al.*, 2014). Tabelis 1 on välja toodud mõned tuntud ainete viskoossused (Bourne, 2002).



Joonis 2. Newtoni ja ajast sõltumatute mitte-Newtoni lahuste voolavuskõvera (Rao, Rizvi, Data, & Ahmed, 2014).

Tabel 1. Ainete viskoossused (Bourne, 2002).

Aine	Viskoossus, mPa*s
Õhk	$1,86 \cdot 10^{-4}$
Vesi(0°C)	1,7921
Vesi(20°C)	1,000
Vesi(100°C)	0,2838
20%-line sahharoosi lahus(20°C)	1,967
40%-line sahharoosi lahus(20°C)	6,223
Glütserool(20°C)	1759
Dietüüleeter(20°C)	0,23

Viskoossuse mõõtmiseks on väljatöötatud erinevaid seadmeid, kuid mitmed nendest omavad disainist tingitud limiteeringuid, mistõttu ei ole võimalik nendega mõõta mitte-Newtoni materjale. Teadustöö jaoks kasutatakse erinevaid viskosimeetreid, mis peamiselt aga töötavad kolmel põhimõttel:

- stabiilne pöörlev nihe
- muutuv/võnkuv nihe
- kapillaaris voolamine (Koleske, 1995)

1.2 KRISTALLISATSIOON

Kristallideks nimetatakse tahkete ainete ning mõndade vedelike võimet moodustatada selgesti nähtavaid defineeritud struktuure. Kristallid on materjali struktuurikomponendid, mis paigutavad end korrastatult täpsele positsioonile, sageli teise kristalli lähedale, saavutades sel viisil minimaalse võimaliku vaba energia ning moodustades suurel hulgal sidemeid teineteise vahel (minimaliseerides entroopia). Kogu struktuur on defineeritud korrapärase koostisosade asetsemisega, mida nimetatakse kristallvõreks. Kuna kristalliseerumine põhjustab molekulide stabiilsuse väga konkreetsete asetuste tõttu tahkes aines või vedelikus, siis on organiseeritud molekulidel ära võetud märkimisväärne hulk vabadusest ja sellest tulenevalt on vähenenud entroopia. Sel põhjusel on kristallide tekkimine soositud madalatel temperatuuridel, kus entroopne kaasaitamine on madal (Ritzoulis, 2013).

Kristallisatsioonil võib eristada nelja erinevat etappi: üleküllastunud lahuse tekkimine, nukleatsioon (lahusest kristallvõrelise struktuuri moodustumine), kristallide kasv ja rekristallisatsioon (Hartel, 2001).

Et moodustuks kristall, peab vedel faas ületama tasakaaluoleku ja saama üleküllastatud lahuseks. Üleküllastunud lahuseks nimetatakse lahust, mis sisaldab rohkem suhkrumolekule kui termodünaamiliselt lubatud (Hartel & Shastri, 1991).

1.3 MESI

Mesi kujutab endast kristalliseerunud või siirupitaolist, magusa maitsega üleküllastunud suhkrutega toiduainet, mis on valmistatud mesilaste poolt korjatud nektarist (Sirge, 1999). See on viskoosne aromaarne saadus (Donner, 1977), mida peetakse vanimaks magustajaks inimajaloos (Singhal, Kulkarni & Rege, 1997). Nektariks nimetatakse loomsetest või taimsetest allikatest suhkrut eraldunud eritist (Sirge, 1999).

Mesi jaguneb valmistamise poolest kolmeks: suhkrumesi, tehismesi ning looduslik mesi. Suhkrumesi on valmistatud suhkrusiirupist, mis on töödeldud mesilaste poolt. Selles puuduvad valkained, mineraalained ja vitamiinid. Tehismesi on valmistatud sahharoosist, kuhu on lisatud orgaanilisi happeid, looduslikku mett ja sünteetilist essentsi, mis jäljendab mee naturaalselt lõhna ning maitset (Tammet, 2007). Loodusliku päritolu järgi eristatakse kahte liiki mesilasmett: õiemett ja lehemett. Õiemett valmistavad mesilased meetaimede õitest korjatud nektarist. Mee omadused sõltuvad taimede botaanilisest koostisest, vastavalt millistelt õitelt on mesilased nektarit korjanud. Lehemesi on valmistatud magusast vedelikust, mida eritavad taimed või ka mõned lehetäiliigid enda pinnale (Sirge, 1999).

Mee värvus on iseloomulik tema taimsele päritolule. Tema värvust võivad mõjutada kuumutamine ning säilitamise perioodi pikkus (Bogdanov, Rudoff & Oddo, 2004).

1.3.1 Mee koostis

Mee koostis ning suhkrute vahekord on vägagi erinev, sõltudes piirkonnast, aastaajast, mesilasliigist, nektari taimedest ning mee meekärjes hoidmise ajast (Singhal, Kulkarni & Rege, 1997). Mesi koosneb erinevatest suhkrutest (Donner, 1977). Peamised kaks suhteliselt sarnaste proportsioonidega suhkruliiki mees on D-fruktoos ja D-glükoos (Tabel 2) (Crane, 1980). Need kaks moodustavad koos kogusuhkrute osakaalust 85-95% (Crane, 1975).

Tabel 2. Õiemee sahhariidide sisaldus (Rybak-Chmielewska, 2003).

Sahhariid	Sisaldus (%)
D-fruktoos	35,70 – 41,70
D-glükoos	29,70 – 34,90
Maltoos	1,60 – 3,80
Isomaltoos	0,30 – 0,90
Turanoos	0,90 – 1,70
Sahharoos	0,40 – 1,40
Trehaloos	0,60 – 1,10
Erloos	0,20 – 0,90
Maltotriios	0,04 – 0,14
Meletsitoos	0,25 – 1,10
Rafinoos	0 – 0,40

Arvatud on, et mees leiduvates süsivesikutes on kokku 2 monosahhariidi, vähemalt 11 disahhariidi ja 12 tri- ja oligosahhariidi, mis on toodud tabelis 3 (Battaglini, 1972).

Tabel 3. Süsivesikud mees (Battaglini, 1972).

Monosahhariidid	Disahhariidid	Polüsahhariidid
1. Fruktoos	1. Maltoos	1. Erloos
2. Glükoos	2. Koibioos	2. Panoos
	3. Turanoos	3. Maltotriios
	4. Isomaltoos	4. Ketoos
	5. Sahharoos	5. Isomaltotriios
	6. Maltuloos	6. Meletsitoos
	7. Isomaltuloos	7. Isopanoos
	8. Nigeroos	8. 6 α Glükosilsahharoos
	9. Trehhaloos	9. 3 α -Isomaltosilglükoos
	10. Gentibioos	10. Raffinoos
	11. Laminaribioos	11. Isomaltotetroos
		12. Isomaltopentoos

Vähesel määral leidub mees ka valke, orgaanilisi happeid, dekstriine, alkaloide, mineraalaineid ja eeterlikke õlisid (Ensiminger *et al.*, 1995). Tumedamates metes sisaldub rohkem fenoolhappe derivaate, kuid on vähem flavonoide kui heledates (Bogdanov, Rudoff & Oddo, 2004). Kokku on leitud 181 erinevat ühendit, millest mõningaid ei leidu kusagil peale mee (Crane, 1980). Mee veesisaldus on enamasti vahemikus 13-20% (White, 1978).

1.3.2 Mee vee aktiivsus

Tänu mee kõrgele monosahhariidide (fruktoos+glükoos) ning võrdlemisi madalale niiskusesisaldusele, on vee aktiivsus meel tavaliselt alla 0,60, mis on piisav inhibeerimaks osmofiilsete pärmide kasvu (Ruegg & Blanc, 1981). Vee aktiivsus meel on jääb vahemikku 0,5-0,65 (Hadorn & Zürcher, 1974).

Vee aktiivsus kristalliseerunud metes on kõrgem kui sama veekogusega vedelas olekus metes. Peamiselt põhjustab probleeme mees leiduv fruktoos. Vesinikside vee- ja fruktoosimolekulide vahel annab nõrga energia H-sideme, mis tähendab, et vesi säilib ümber fruktoosi molekuli ning on liikumisvõimeline, võimaldades mikroorganismide kasvu (Gleiter, Horn & Isengard, 2006).

Mee käärimine on põhjustatud „suhkru-tolerantsete“ pärmide elutegevusest, kus fruktoosist ja glükoosist tekivad etüülalkohol ja süsinikdioksiid. Peamiseks käärimise põhjustajaks on pärmidest *Saccaromyces ssp* (Snowdon, 1996).

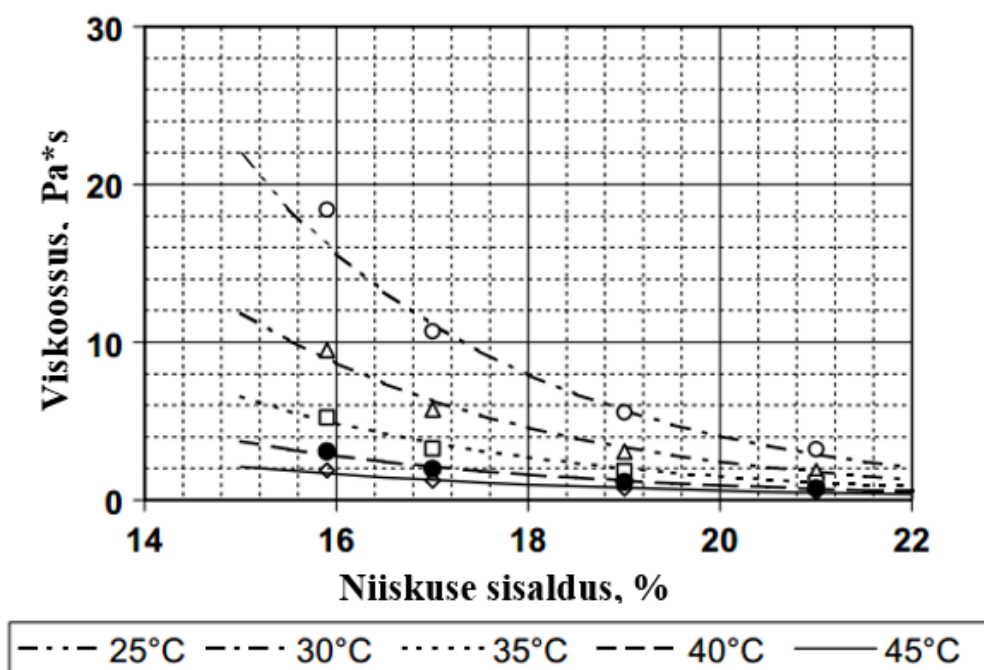
1.3.3 Mee viskoossus

Viskoossus on üks mee tähtsamatest füüsikalistes ja sensorsetest omadustest, mis mõjutab toote kvaliteeti sama palju kui meetöötlemise seadmed. See parameeter on väga tähtis iga töötlemisprotsessi ajal, alustades mee eraldamisest kärgedest, filtreerimisel, erinevate meetüüpide kokkusegamisel, pumpamisel, käitlemisel ning pakkimisel. Viskoossust mõjutab temperatuur, niiskusesisaldus, samuti kristallide ja teiste ühendite olemasolu ning kogus produktis. Mitmed uurimistööd on täheldanud, et mee viskoossus on funktsioon temperatuuri ning kindla niiskusesisalduse juures (Junzheng & Changying, 1998; Lazaridou *et al.*, 2004).

Mett teatakse kui Newtoni lahust (Lazaridou *et al.*, 2004). Kuid mõnede meede puhul on täheldatud ka mitte-Newtonilist käitumist (Mossel *et al.*, 2000): kanarbikumesi (*Calluna vulgaris*), tatramesi (*Fagopyrum esculentum*), valge ristiku mesi (*Trifolium repens*), Uus-Meremaa manuka mesi (*Lepto spermum scoparium*) ja India Karvi mesi (*Carvia callosa*).

Samuti omavad eelnimetatud meed tiksotroopset (segades vedelduv) käitumist, samas tilantntsust on täheldatud kaktuse nektarist mees (*Opuntia engelmanni*) ja mitmetes eukalüptuse metes (e.g. *Eucalyptus fisifolia*). Mitte-Newtoni käitumist on omistatud kolloidide või kõrgmolekulaarkaaluga dekstriinide juuresolekul (Mossel *et al.*, 2000; Rao *et al.*, 2014).

Mee viskoossus sõltub paljudest erinevatest teguritest, millest olulisemateks on mee veesisaldus, keemiline koostis ning temperatuur. Mee veesisalduse muutusel 1g/100g on viskoossusele sama efekt, mis temperatuuri muutusel 3,5°C võrra. Samuti on teada, et mida rohkem mesi vett sisaldab, seda madalam on tema viskoossus. Et need kaks näitajat on omavahel tihedalt seotud, siis on võimalik koostada nende korrelatsiooni matemaatiline mudel (Juszczak & Fortuna, 2006). Joonisel 3 on näha, kuidas Kreeka päritoluga töötlemata apelsinimee viskoossused sõltuvad niiskusesisaldusest ning temperatuurist. Suurem temperatuuri mõju on kuni 30 °C-ni. Temperatuurivahemikus 30 °C-45 °C on viskoossuse muutus märgatavalt väksem (Yanniotis, Skaltsi & Karaburnioti, 2006).



Joonis 3. Vee mõju apelsini mee viskoossusele erinevatel temperatuuridel (Yanniotis, Skaltsi, & Karaburnioti, 2006).

Veesisalduse hulk mõjutab viskoossust, samas ei viita see, et suurema veesisaldusega mesi on ka kindlasti vähem viskoosne. Seda on märgata tabelist 4, kus näiteks segumee veesisaldus on väiksem kui rapsi meel, kuid sellegipoolest omab suuremat viskoossust rapsi mesi. Mee viskoossust mõjutavad lisaks glükoosi, trisahhariidide ja valkude sisaldus (Rybak-Chmielewska, 2003)

Tabel 4. Viskoossused Poola metel (Juszczak & Fortuna, 2006).

Mesi	Veesisaldus ,%	Viskoossus, Pa*s						
		10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Akaatsia	17,3	126,9	56,1	28,3	13,3	6,9	3,8	2,3
Tatar	17,4	74,9	37,2	18,0	9,0	5,4	1,9	1,8
Pärn	15,4	233,6	98,1	43,8	21,4	10,7	6,0	3,4
Segumesi	17,7	84,9	43,4	21,0	9,9	5,6	3,1	1,8
Raps	18,0	94,6	44,8	20,9	10,5	5,5	3,0	1,8
Nektarimee ja lehemee segu	14,7	252,6	102,5	445,7	21,5	11,1	6,0	3,5
Lehemesi	16,8	109,7	48,3	23,6	12,2	6,5	3,7	2,2

1.3.4 Mee kristallisatsioon

Kristalliseerumine on üks mee omadustest (Donner, 1977), kuid mee tööstusharudes on see tavaliselt soovimatu protsess (Belay *et al.*, 2015). Samuti arvavad paljud kliendid ekslikult, et kristalliseerunud mesi on halvaks läinud või võltsitud (Piana, *et al.*, 2004).

Mesi on kõrgelt viskoossne üleküllastunud lahus ning sellel on ajast sõltuv kristalliseerumine (Dimins, Kuka & Cakste, 2008), mis mõnel meetüübil võib olla kiirem, mõnel aeglasem. Mee kristalliseerumise kiirus on määratletud süsivesikute proportsiooni ja kontsentratsiooniga. On teada, et glükoos aktiveerib kristallisatsooni, samas kui frukoos takistab. Kristalliseerumise kiirus sõltub vee ja kristallisatsioonitsetrite hulgast (Venir, Spaziani & Maltini, 2010). Samuti on see seotud vee ning suhkrute proportsioonist (Singhal, Kulkarni & Rege, 1997). Suhkrud kristalliseeruvad toidusüsteemist välja, kui nende kontsentratsioon on üle küllastustaseme ning seal pole teisi segavaid faktoreid, mis võiksid mõjutada kristallisatsooni (Bhandari & Bareyre, 2003).

Glükoosi ja fruktoosi on mees enam-vähem võrdses kontsentratsioonis, kuid madalama lahustumisvõime annab glükoos, olles peamine kristalliseeruv suhkur mees. Glükoos võib kristalliseeruda α -D-glükoosmonohüdraadina, olles stabiilse kristallisatsiooniga kuni 50°C-ni. Veevaba α -D-glükoos on stabiilne vorm temperatuurivahemikus 50° kuni 80°C ning β veevaba glükoosivorm on stabiilne üle 80°C (Young, 1957). Fruktoosiga küllastunud lahustes on üleminekutemperatuur glükoosmonohüdraadi vormilt veevabale glükoosile allpool 30°C

(Donner, 1977). Siiski mesi kristalliseerub madalamal kui 30°C ja ainult hüdraadi vorm on oodatud (Gleiter, Horn & Isengard, 2006).

Enamus meed on glükoosi üleküllastunud lahused ning võivad spontaanselt kristalliseeruda toatemperatuuril glükoosmonohüdraadi vormina (Belay *et al.*, 2015). Glükoosi kristalliseerumine mees põhjustab lahustuvate tahkete ainete lahustumise, tulemeks on amorfsete lahuste lahjendus ning vee aktiivsuse (a_w) suurenemine (Gleiter, Horn & Isengard, 2006).

Vee aktiivsus võib kasvada üle 0,60, mis on kriitiline künnis/piir mikrobioloogilise stabiilsuse tagamiseks (VanDemark, 1987).

Samuti käärib kristalliseerunud mesi kergemini vedelas olekus olles, sest glükoosi kristallid on väljakristalliseerunud ning vedelal faasil on kõrgem veehulk kui esialgsel kristallidevabal meel (Belay *et al.*, 2015).

Kristalliseerumisvõimalus kasvab, kui sahharoosi ning glükoosi kogus mees suureneb. Kristalliseerumine toimub väiksema tõenäosusega, kui mesi koosneb kõrgematest suhkrutest. Kristallisatsiooni korrelatsioon/vastastikune sõltuvus ning glükoosisi (glükoosi isomeer):vee suhe(D:W) on välja toodud tabelis 5 (Singhal, Kulkarni & Rege, 1997).

Tabel 5. Kristalliseerunud mee liigitamine (Singhal, Kulkarni & Rege, 1997).

Granulomeetria/liigitamine	glükoos:vesi	Kirjeldus
0	1,58	Kristalle pole
1	1,76	Üksikud hajutatud kristallid
2	1,79	Üksikud kristallikihid 15,8mm-31,7mm
3	1,86	Mõned kristallikeskmed-puntrad
4	1,83	Üksikud kristallikihid 31,7mm-63,5mm
5	1,99	Üksikud kristallikihid 63,5mm
6	1,98	Üksikud kristallikihid 127mm
7	2,06	Üksikud kristallikihid 190,5mm
8	2,16	Täielik pehme kristalliseerumine
9	2,24	Täielik tugev kristalliseerumine

Tabeli andmed on 9kcs^{-1} (kilotsükli sekundis), mesi on säilitatud 15°C.

Mesi paistab kristalliseerunult heledam. Mee tumenemine on temperatuuritundlik protsess, ilmnedes kiirelt, kui mett säilitatakse kõrgetel temperatuuridel (Krell, 1996).

Optimaalne temperatuur mee kristalliseerumiseks jääb vahemikku 10-18°C (kõige optimaalsemaks loetakse 14 °C). Madalamatel temperatuuridel kristallisatsioon aeglustub (Bogdanov, Rudoff & Oddo, 2004). Kui temperatuur on alla 10°C, aeglustub mee kristallisatsioon oluliselt või ei esine seda üldse (Juszczak & Fortuna, 2006).

Kõige kiiremini kristalliseeruvad meed, mille veesisaldus jääb vahemikku 15-18%. Meed, mille veesisaldus on kas kõrgem või madalam, kristalliseeruvad aeglasemini. Parim määritavus on kristalliseerunud metel, mille veesisaldus jääb vahemikku 17-18%. Madalama veesisaldusega kristalliseerunud mete tekstuur on kõvem ja kõrgema (üle 18%) veesisaldusega mete tekstuur pehmem (Bogdanov, 2008).

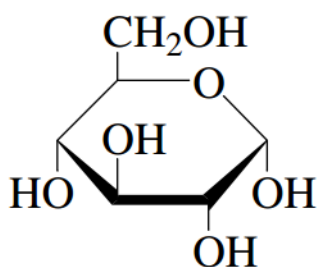
1.4 SUHKRUD

1.4.1 Glükoos

Glükoos on monosahhariid, mis koosneb kuuest süsiniku aatomist (joonis 4). Vaba glükoos esineb puuviljades, mees ja see on tärglise ja tselluloosi sünteesil monomeeriks (IFIS, 2009). Puuviljadest sisaldab viinamari kõige rohkem glükoosi, sellest tulenevalt nimetatakse seda ka viinamarjasuhkruks (Adam, *et al.*, 2000).

Glükoos on peamiseks koostisosaks sahharoosil ja seda kasutatakse magustajana. Vaba glükoos on 0,7-0,8 korda magusam kui sahharoos. Glükoosi D-sterioisomeer on tuntud kui dekstroos (IFIS, 2009) ning see on sahharoosist 0,46x magusam (Collins, 2006). Glükoosi molekulmass on 180,16g/mol ning veevaba glükoosi sulamispunkt on 146°C juures (Armarego & Li Lin Chai, 2013).

D-Glükoosi toodetakse kartuli või maisi tärglisest happelisel hüdroolüüsil ja see on turustatud puhta kristalse aina ja lisaks ka 5-50%-lise lahusega. Glükoosissirupit kasutatakse märkimisväärt kogustes maiustuste valmistamisel (Adam, *et al.*, 2000).



Joonis 4. Glükoos (Collins, 2006).

1.4.1.1 Glükoosi lahustuvus

Glükoosi hea dissotsiatsiooni tõttu saab glükoosist kõrgetel temperatuuridel valmistada üleküllastatud lahuseid (Alves, Almeida e Silva & Giulietti, 2007).

Glükoosi lahustuvus suureneb temperatuuri tõustes, 50°C juures on seda võimalik lahustada 70%, mis on praktiliselt 20% suurem kui 25°C juures (Minifie, 1989). Joonis 6 on näha, et glükoosi lahustuvus kasvab eksponentsiaalselt kuni 80%-ni(g/g) (90°C juures) (Hartel & Shastry, 1991).

1.4.1.2 Glükoosi viskoossus

Ühes grammis vees on maksimaalselt võimalik lahustada 1,2g glükoosi 30°C juures (Kelly, 2013). Glükoosi koguse suurenemine lahustes viib vee mobiilsuse vähenemiseni, molekulide vaheline hõõrdumine suureneb, mistõttu ka viskoossus suureneb (Shekaari & Kazempour, 2011). Glükoosi lahuste viskoossuste sõltuvused glükoosi kontsentratsiooni muutmisel 20°C juures on välja toodud tabelis 6.

Tabel 6. Glükoosi viskoossne sõltuvus tema kontsentratsioonist lahuses temperatuuril 20°C (Haynes, 2015).

Glükoosi sisaldus, %	Glükoosi lahuse viskoossus, mPa*s
10	1,330
20	1,904
30	2,998
40	5,493
50	11,884
60	37,455

Lahuse viskoossuse muutus temperatuuri tõusmisel on välja toodud tabelis 7 (Riyazuddeen & Usmani, 2011).

Tabel 7. 22,9%-lise glükoosi viskoossus erinevatel temperatuuridel (Riyazuddeen & Usmani, 2011).

Temperatuur, °C	Glükoosi lahuse viskoossus, mPa*s
-----------------	-----------------------------------

25	1,489
30	1,278
35	1,147
40	0,994
45	0,910
50	0,829

Mida kõrgem on lahuse temperatuur, seda väiksem on viskoossus. Madalamad temperatuurid mõjutavad viskoossust märgatavalt rohkem kui kõrgemad temperatuurid (Riyazuddeen & Usmani, 2011).

1.4.2 Fruktoos

Fruktoos on kõige magusam naturaalne suhkur ja on 1-1,5 korda magusam kui sahharoos. Teda teatakse samuti kui levuloosi ning puuviljasuhkruna (IFIS, 2009). Tüüpilised füüsikalised omadused on välja toodud tabelis 8 (White, 2012). Fruktoosi molekuli tasapinnaline valem on toodud joonisel 5. Fruktoosi sulamispunkt on 102-104°C (Collins, 2006), D-fruktoosil 103-106°C (Armarego & Li Lin Chai, 2013).

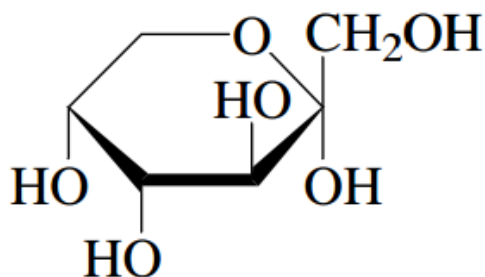
Tabel 8. Fruktoosi füüsikalised omadused (White J. S., 2012).

Välimus	Valge kristalliline pulber, moodustades veevabasid nõela-kujulisi kristalle
Empiiriline valem	$C_6H_{12}O_6$
Molekulkaal	180,16 g/mol
Tihedus	1,60g/cm ³
pH	5.0-7.0

Levuloos esineb seotud vormina di-, oligo- ja polüsahhariidides, kõige tähtsamateks allikaks on sahharoos ja inuliin. D-fruktoosi on inimese organismis leitud väga väikestes kogudes veres, spermas ja lootevees (Adam, *et al.*, 2000).

Fruktoosi kasutatakse hügrooskoopsuse tõttu tavaliselt siirupina. Tavalistel meetoditel fruktoosi kristalliseerimine ei toimi ning mõnda aega nimetati fruktoosi mittekristallseks suhkruks. Praegusel ajal valmistatakse kristalliseerunud fruktoosi pihustus-kuivatus meetodil (Edwards, 2000).

Seda kasutatakse ravimitööstuses ja diabeetikute dieedis (Adam, *et al.*, 2000). Samuti on fruktoos peamiseks koostisosaks mees (White, 2012).

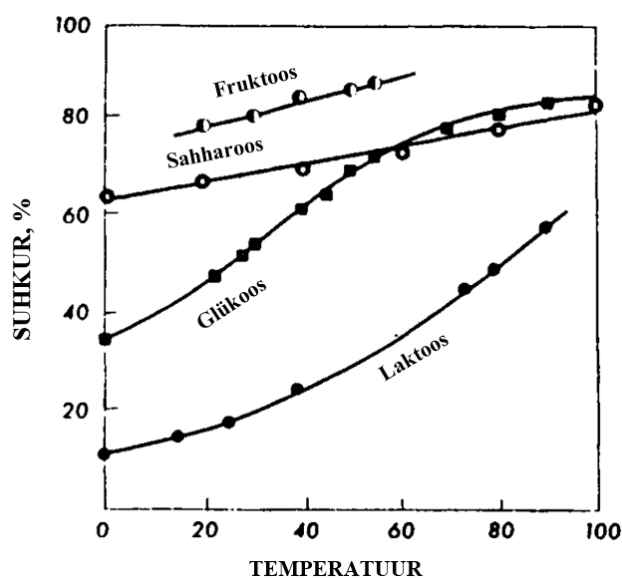


Joonis 5. Fruktoos (Collins, 2006).

1.4.2.1 Fruktoosi lahustuvus

Fruktoos on väga hästi lahustuv ja sellest tulenevalt ka väga hügrokoopne suhkur (Edwards, 2000). Ühes grammis vees on 30°C juures võimalik lahustada 4,4 grammi fruktoosi (Kelly, 2013).

Joonisel 6 on näha puhta erinevate suhkrute lahustuvuskõverad. Sealt on näha, et fruktoosil on 20 °C juures väga suur lahustuvusvõime, peaaegu 80% (g/g) (Hartel & Shastry, 1991).



Joonis 6. Erinevate suhkrute lahustuvus sõltuvalt temperatuurist (deMan, 1999).

1.4.2.2 Fruktoosi lahuste viskoossus

Fruktoosi kontsentratsiooni suurendamisel lahuses suureneb märkimisväärselt viskoossus (Montanez-Soto *et al.*, 2013). Tabelis 9 on välja toodud fruktoosi lahuste viskoossuste sõltuvused fruktoosi kontsentratsioonist 20 °C juures.

Tabel 9. Fruktoosi lahuse viskoossused temperatuuril 20 °C (Haynes, 2015).

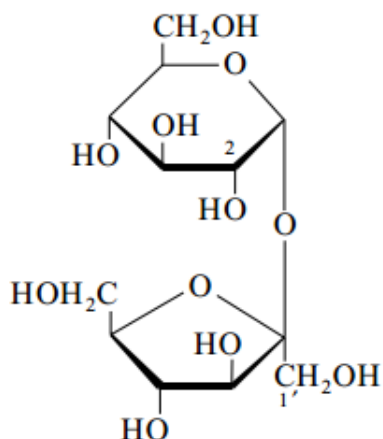
Fruktoosi kontsentratsioon %	Viskoossus, mPa*s
0,5	1,015
5	1,134
10	1,309
20	1,837
30	2,817
38	4,418
44	5,773
48	9,060

Viskoossus suureneb fruktoosi kontsentratsiooni tõusul. Kõrgematel kontsentratsioonidel avaldab selle muutus suuremat efekti fruktoosilahuste viskoosusele (Haynes, 2015).

1.4.3 Sahharoos

Sahharoos, teiste nimedega roosuhkur ja peedisuhkur (Adam, *et al.*, 2000), on disahhariid ning koosneb fruktoosi ja glükoosi molekulidest (joonis 7). Sahharoosi magusus on võrdluspunktiks teistele suhkrutele ja magustajatele (IFIS, 2009).

Sahharoos on laialdaselt levinud seemnetes, lehtedes, puuviljades, lilledes ja taime juurtes ning vartes, kus ta funktsiooniks on energia varumine metabolismiks, süsinikuallikas biosünteesiks. Sahharoosi sisaldub mõnes taimes eriti suurtes kogustes, nendeks on roosuhkur, sahharoosi 15-20% ning suhkrupeet 17-20% (Adam, *et al.*, 2000). Seda kasutatakse toidus konservandina/säilitusainena, antioksidandina, niiskuse reguleerijana ning paksendajana (Collins, 2006).



Joonis 7 . Sahharoos (Collins, 2006).

Sahharoosi molekulmass on 342,3g/mol (Armarego & Li Lin Chai, 2013) ning sulamispunkt 185-187° (Collins, 2006). Sahharoosi viskoosused ja eritihedused 20°C juures on välja toodud tabelis 11.

1.4.3.1 Sahharoosi lahustuvus

Sahharoos on vees väga hästi lahustuv, ühes grammis vees lahustub 30°C juures 2,19g sahharoosi (Kelly, 2013). 20°C juures on lahustuvus 67%. Kristallisatsioon toimub lahuses suhteliselt lühikese aja jooksul (Minifie, 1989). Joonisel 6 on toodud välja sahharoosi lahustuvus erinevatel temperatuuridel, kus 100°C lahuses on tema lahustuvusvõime sarnane glükoosile (Hartel & Shastry, 1991).

Tabelis 10 on välja toodud 22,9%-lise sahharoosi lahuse viskoosused erinevatel temperatuuridel.

Tabel 10. 22,9%-lise sahharoosi lahuse viskoossus erinevatel temperatuuridel (Riyazuddeen & Usmani, 2011).

Temperatuur, °C	Sahharoosi lahuse viskoossus, mPa*s
25	2,716
30	2,376
35	2,075
40	1,795
45	1,587
50	1,394

Mida kõrgem on sahharoosi lahuse temperatuur, seda väiksem on viskoossus. Madalamad temperatuurid mõjutavad viskoossust tunduvalt rohkem kui kõrgemad (Riyazuddeen & Usmani, 2011).

1.4.3.2 Sahharoosilahuse viskoossus

Sahharoosilahus käitub Newtoni-lahusele omaselt, olles sõltumatu nihkekiirusest (Galmarini *et al.*, 2011).

Tabel 11. Viskoossus sahharoosilahustel 20°C juures (Bourne, 2002).

Sahharoosi protsent,%	Absoluutne viskoossus, η (mPa*s)
0	1,00
20	1,97
25	2,72
40	6,22
60	56,7
70	480,6
74	1628

Sahharoosi lahuse viskoossus kasvab eksponentsiaalselt kontsentratsiooni kasvuga (Galmarini *et al.*, 2011).

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Materjalid ja meetodid

2.1.1 Materjalid

Uueritavad lahused valmistati glükoosist (Cargill Inc), fruktoosist (Cargill Inc) ja sahharoosist (Cargill Inc) ning destilleeritud veest.

2.1.1.1 Üleküllastunud suhkrulahuste valmistamine

Üleküllastatud suhkrulahuste valmistamiseks segati kindla kontsentratsiooniga suhkur vees ning kuumutati vesivannil (95 °C) suletud anumal lahustumiseni. Emaus lahustest on 83%-lised suhkrulahused, eranditeks on 81%-line ning 85%-line glükoos-fruktoos suhkrulahus.

Valmistati glükoosi (G) ja fruktoosi (F) lahused ning erinevate kontsentratsioonidega glükoos-fruktoos lahused (40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40) mis olid 17% niiskussisaldusega. Lisaks tehti glükoos-fruktoosi (50:50) lahused, mis sisaldasid vett 15% ja 19%. Samuti valmistati 17% veesisaldusega glükoos-fruktoos-sahharoosi lahused, kus glükoosi ja fruktoosi vahekord jäi samaks ning muudeti sahharoosi (S) sisaldust vastavalt 1, 3, 5 ning 7%.

Glükoosi-fruktoosi vahekord ning niiskussisaldus valiti nii, et need sarnaneksid meele. a_w mõõtmiste jaoks valati proovid vee aktiivsuse vormidesse ($d=4\text{cm}$, $h=1\text{cm}$). Mikroskoobi proovid valmistati katseklaasile (76 x 26 mm), millele tilgutati proov, kaeti katteklaasiga ning ääred isoleeriti silikooniga. Viskoossuse mõõtmiseks valmistatud proove hoiti 70°C soojakapis kuni analüüsini.

2.1.1.2 Üleküllastunud suhkrulahuste säilitamine

Kristallisatsiooni ja vee aktiivsuse määramiseks mõeldud suhkrulahuste proove säilitati 35°C juures.

2.1.2 Meetodid

2.1.2.1 Suhkrulahuste viskoossuste määramine

Suhkrulahuste viskoossust mõõdeti viskosimeetriga RheolabQC (Anton Paar, Saksamaa). Kasutati süsteemi CC27-SN81015436. Andmete töötlemiseks kasutati programmi RHEOPLUS (Anton Paar, Saksamaa). Lahustel uuriti viskoossuse muutust nihkekiiruse suurenemisel 1 – 100 1/s temperatuuridel 50°C, 40°C, 30°C, 20°C, 10°C. Lisaks uuriti 20°C juures viskoossuse sõltuvust ajast 2 minuti jooksul nihkekiirusega 50 1/s. Viskoossuse määramisel sooritati kolm parralleelkatset.

2.1.2.2 Vee aktiivsuse määramine

Suhkrulahuste vee aktiivsust määrati aparaadiga AquaLab model CX3 (Decagon, USA). Mõõtmine viidi läbi toatemperatuuril ning sooritati kaks parralleelkatset.

2.1.2.3 Kristalliseerumise uurimine polariseeritud mikroskoobiga

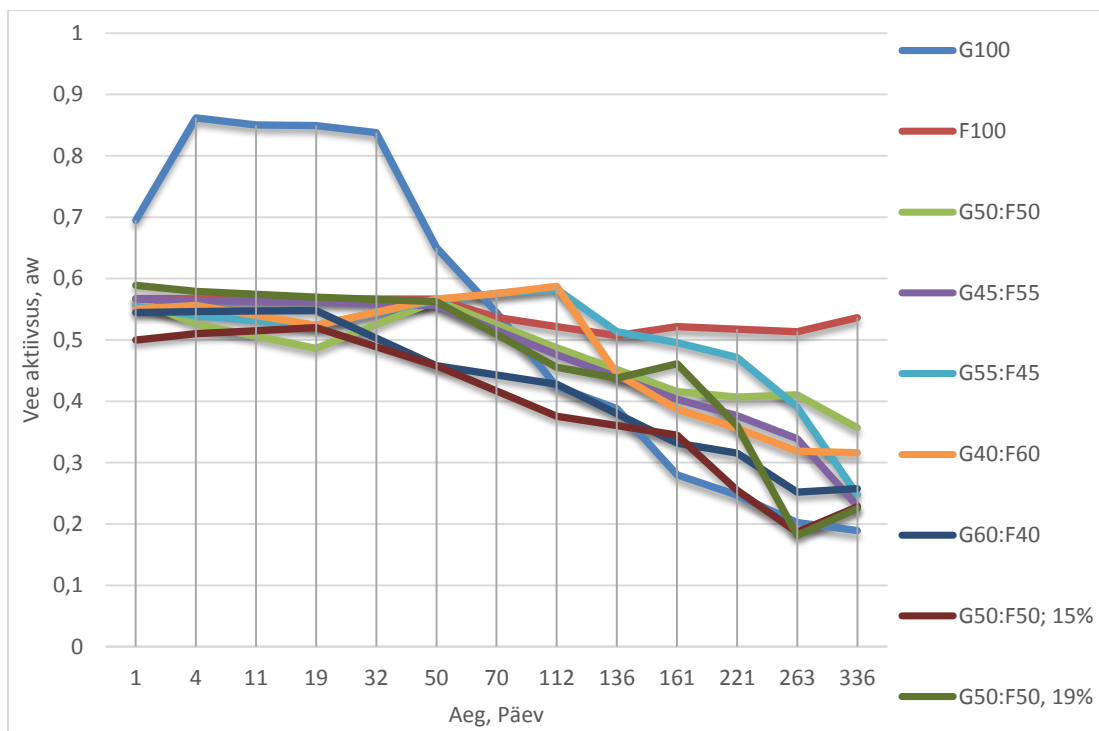
Kristalliseerumist uuriti polarisatsioonmikroskoobiga Nikon eclipse E200. Mikroskopeerimisel kasutati 4-kordset suurendust (4x/0,10) ning piltide vaatamiseks kasutati programmi NIS_Elements D 3.1. Ühest meeproovist tehti 2 paralleeli.

2.2 Tulemused ja arutelu

2.2.1 Vee aktiivsus suhkrulahustel

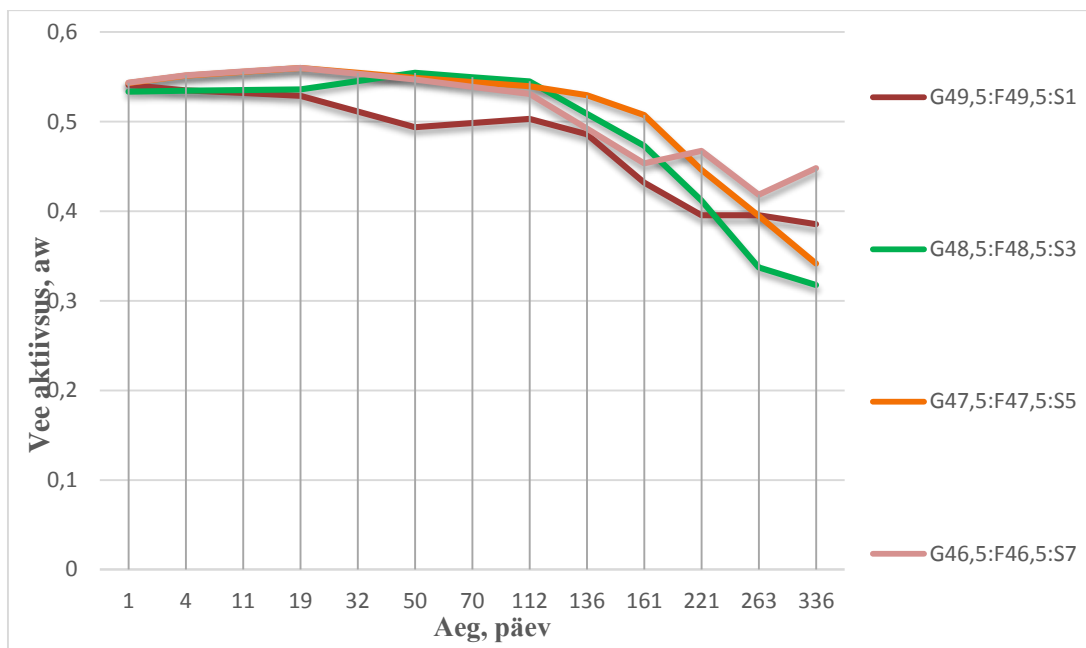
336 päeva jooksul mõõdetud vee aktiivsused vesiahustel on aegapidi vähenenud. Seda võib näha jooniselt 8 ja jooniselt 9.

Jooniselt 8 võib näha, et esimeste 32 päeva jooksul oli kõrgeim vee aktiivsus glükoosi lahusel, mille kõrgeim vee aktiivsus oli 0,868. Kirjanduse andmetel glükoosi koguse suurenemine lahustes viib vee mobiilsuse vähenemiseni, kus vaba vesi on seotud (Shekaari & Kazempour, 2011). Lisaks on Ruegg & Blanc välja toonud, et 0,891 on 25°C juures glükoosi enda vee aktiivsuse tasakaalu konstant, mis on saavutatud antud eksperimentaaltöös. Glükoosi-fruktoosi (50:50) lahuste kõigi erinevate niiskussisaldustega (15, 17 ja 19%) lahustel toimus 221-263 päeva vahemikus vee aktiivsuse tõus, a_w 0,55-0,581 esimese päeva ligilähedasele väärtusele ning seejärel langes, jäädes vahemikku 0,226-0,245. Kirjanduses on öeldud, et vee aktiivsuse tõusu põhjustab vesinikside vee- ja fruktoosimolekulide vahel, mist annab nõrga energiaga H-sideme, mis tähendab, et vesi säilib ümber fruktoosi molekuli ning on liikumisvõimeline (Gleiter, Horn, & Isengard, 2006). Fruktoosi lahus on ajas jäänud suhteliselt stabiilseks, esimese ning 335. päeva väärtused on vastavalt 0,567 ning 0,536.



Joonis 8. Vee aktiivsused glükoosi, fruktoosi ja erinevate kontsentratsioonidega glükoosi-fruktoosi lahustel ning erineva veekogusega glükoosi-fruktoosi lahustel (15%, 19%).

Joonisel 9 on välja toodud vee aktiivsus erinevatel Glükoos-Fruktoos-Sahharoosi lahustel. Jooniselt on näha, et sahharoosiga lahustel käituvad vee aktiivsused sarnaselt ning suuri tõususid ja langemisi graafikutel pole. Vee aktiivsus jääb 336. päeval vahemikku 0,317-0,488, seejuures kõrgeim väärtus on 7% sahharoosi sisalduse juures oleval lahusel.

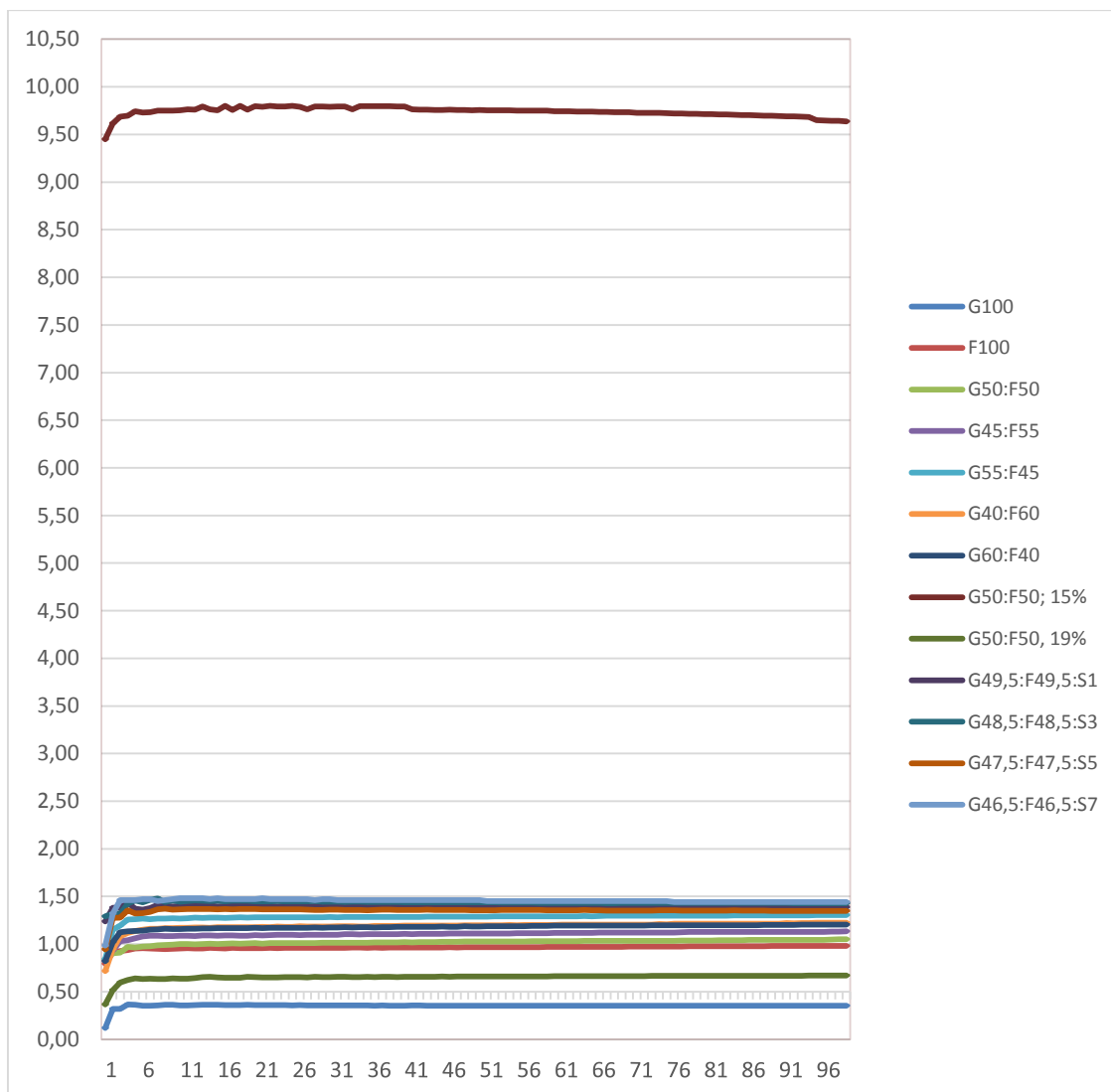


Joonis 9. Vee aktiivsused erineva kontsentratsiooniga glükoos-fruktoos-sahharoosi lahustel.

Kui vaadata joonist 8 ja joonist 9 koos, on näha vee aktiivsuse vähenemist ajas. Kirjanduslikult jääb vee aktiivsus meel tavaliselt vahemikku 0,5-0,65 (Hadorn & Zürcher, 1974), kus on ka antud suhkrulahuste väärtused.

2.2.2 Suhkrulahuste viskoossuse sõltuvus nihkekiirusest

Mett teatakse kui Newtoni lahust (Lazaridou *et al.*, 2004) ning antud katsetöö lahused on valmistatud mete suhkrute ning veesisalduse alusel. Joonisel 10 on toodud erinevate suhkrulahuste viskoossused sõltuvalt nihkekiirusest temperatuuril 40°C. Jooniselt on näha, et erinevate suhkrulahuste viskoossused on konstantsed ning ei sõltu nihkekiirusest. Kirjandusele tuginedes (Myerson, 2001; Rouette, 2001) võib neid suhkrulahuseid nimetada Newtoni lahusteks.



Joonis 10. Erinevate suhkrulahuste viskoossuste sõltuvused nihkekiirusest 40°C.

Kõrgeima viskoossusega glükoosi-fruktoosi lahus (50:50), millel oli madalaim niiskusesisaldus (15%), $9,739 \pm 0,503 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Madalaim viskoossus oli glükoosi lahusel, $0,825 \pm 0,059 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. 19% niiskusesisaldusega lahusel oli erinevate suhkrutega lahustest kõige madalam viskoossus. Nagu kirjanduses on öeldud, et lahuste viskoossus suureneb aine kontsentratsiooni suurendades (Myerson, 2001), on kirjeldatud seaduspärasust näha ka antud tulemustes. Ülejäänud lahuste viskoossustel suuri erinevuseid ei olnud.

2.2.3 Suhkrulahuste viskoossuste sõltuvus temperatuurist

Tabelis 12 on toodud uuritud suhkrulahuste viskoossused erinevatel temperatuuridel. Tabelist on näha, et viskoossused vähenevad temperatuuri tõstmisel kõikide lahuste puhul. Madalamatel temperatuuridel on viskoossuse muutus suurem võrreldes kõrgemate

temperatuuridega. Kõige suuremad muutused viskoossuste väärtustest toimuvad langetades temperatuuri 20°C-lt 10°C-le. Glükoosi-fruktoosi (50:50) 15% lahust mõjutab temperatuuri muutus kõige rohkem. Kirjanduse põhjal on öeldud, et suhkrute kontsentratsiooni kasv mõjutab viskoossust ja struktuuri (Nardone, Dey & Kevan, 2013). Sellest tulenevalt erinevad märgatavalt eelnimetatu ning sama lahuse 17%-lise veesisaldusega lahused.

Tabel 12. Erinevate suhkrulahuste viskossused erinevatel temperatuuridel.

Lahused	Viskooss, Pa*s				
	50°C	40°C	30°C	20°C	10°C
G100	0,17±0,01	0,36±0,03	0,83±0,06	2,14±0,25	7,05±0,90
F100	0,41±0,01	0,97±0,01	2,752±0,09	9,77±0,196	45,88±0,26
G50:F50	0,45±0,01	1,02±0,02	2,87±0,07	10,06±0,28	44,93±0,58
G45:F55	0,49±0,03	1,11±0,07	3,14±0,26	10,97±1,16	50,11±6,61
G55:F45	0,54±0,02	1,29±0,06	3,79±0,23	13,34±1,08	61,50±2,05
G60:F40	0,53±0,03	1,18±0,07	3,32±0,19	11,82±0,60	53,09±3,88
G40F60	0,51±0,04	1,20±0,12	3,51±0,44	12,25±1,80	54,39±7,78
G50:F50, 15%	1,15±0,11	2,96±0,12	9,74±0,50	40,55±1,62	220,42±20,83
G50:F50, 19%	0,32±0,04	0,65±0,05	1,71±0,13	5,43±0,58	21,69±2,67
G49,5:F49,5:S1	0,56±0,02	1,38±0,04	4,23±0,15	14,69±0,27	57,33±9,06
G48,5:F48,5:S3	0,57±0,02	1,43±0,02	4,17±0,11	14,36±0,59	56,22±2,94
G47,5:F47,5:S5	0,58±0,054	1,35±0,09	3,84±0,21	13,67±0,36	53,00±3,91
G46,5:F46,5:S7	0,63±0,06	1,41±0,05	4,34±0,17	15,50±1,05	48,48±8,35

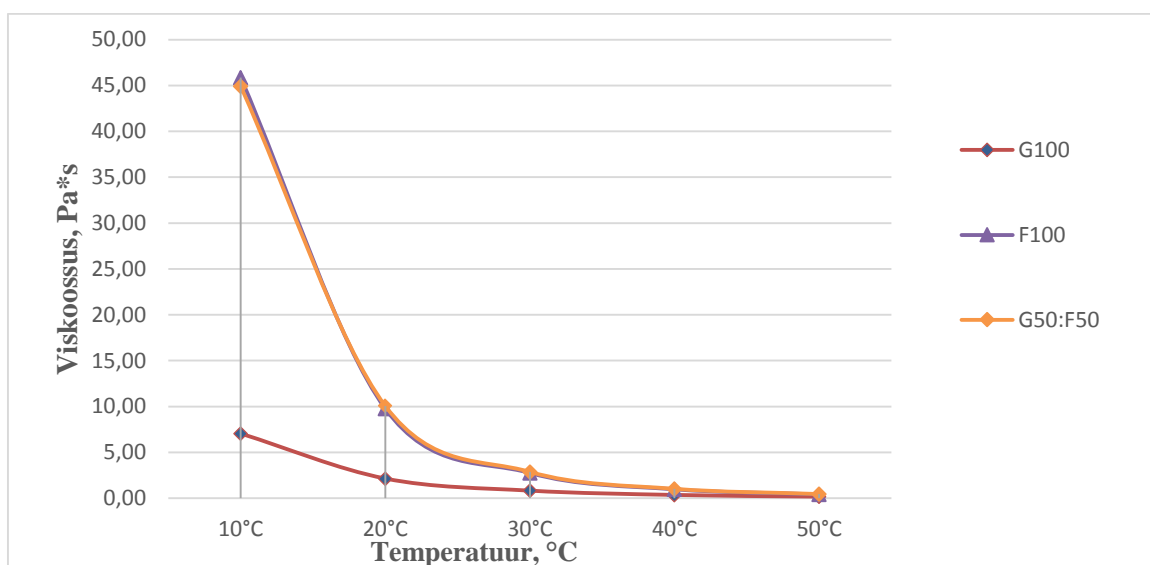
Kui 50°C juures on eelnimetatud lahuse viskoossus 1,15±0,11 Pa*s, 40°C-lisel temperatuuril 40,55±1,62 Pa*s, siis 10°C juures on viskoossus 220,42±20,83 Pa*s. Samal ajal kui sama kontsentratsiooniga suhkrulahuse 19% veesisalduse korral on viskoossused vastavalt 0,32±0,04 Pa*s, 5,43±0,58 Pa*s ning 21,69±2,67 Pa*s. 4%-line veesisalduse erinevus suhkrulahustel on mõjutanud viskoossuste väärtusi suuresti, näiteks 50°C juures on 15%-lise suhkrulahuse viskoossus 3,6 korda suurem, 10°C juures on erinevus 10 kordne. Kõige vähem mõjutab temperatuur glükoosi (G100) lahust, mis on ühtlasi ka kõige väiksema viskoossusega kõikidel uuritud temperatuuridel. 50 °C juures on antud lahuse viskoossus 0,17 ± 0,01 Pa*s ja temperatuuri langtamisel kuni 10 °C-ni tõuseb viskoossus 7,05 ± 0,90 Pa*s.

Võrreldes glükoosi lahuse tulemusi kirjanduslike allikatega, kus temperatuuri tõstmisel viskoossus väheneb (Riyazuddeen & Usmani, 2011) ning kõrvutades saadud tulemusi tabeliga

7, siis on näha, et G100 lahuse käitumine vastab kirjandusele. Ka F100 lahuse käitumine on sarnane kirjanduse andmetele, millest võib näha, et temperatuuri kasvades lahuse viskoossus langeb (deMan, 1999).

2.2.4 Suhkrulahuste viskoossuste sõltuvus glükoosi ja fruktoosi suhtes

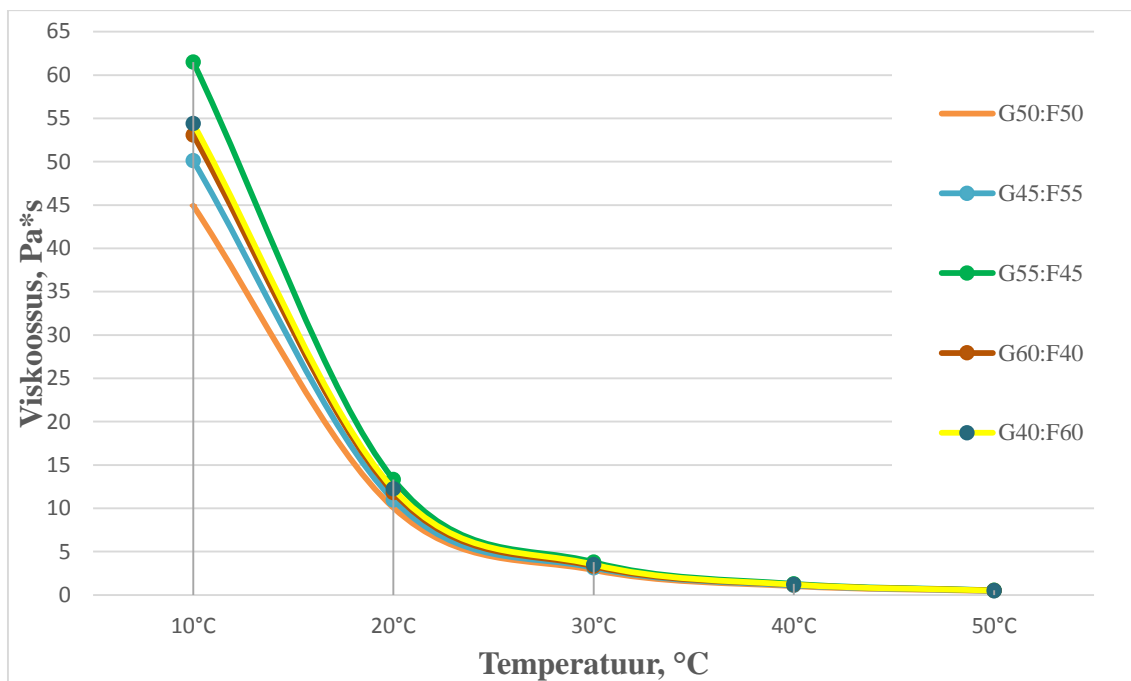
Joonisel 11 on kujutatud 17% veesisaldustega glükoosi ja fruktoosi ning glükoosi-fruktoosi (50:50) lahuste viskoossuste võrdlus. Jooniselt on näha, et glükoosi-fruktoosi (50:50) ning fruktoosi lahused on väga sarnased, kuigi esimeses lahuses on glükoosi ning fruktoosi võrdselt ning veesisaldus on sama. Fruktoosi lahuse ja glükoos-fruktoosi lahuse viskoossused 30 °C juures on vastavalt $2,75 \pm 0,09 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ning $2,87 \pm 0,07 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, mis teeb nende erinevuseks $\sim 0,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Seejuures glükoosi lahuse viskoossus 30 °C juures on $0,83 \pm 0,06 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.



Joonis 11. Suhkrulahuste võrdlus erinevatel temperatuuridel.

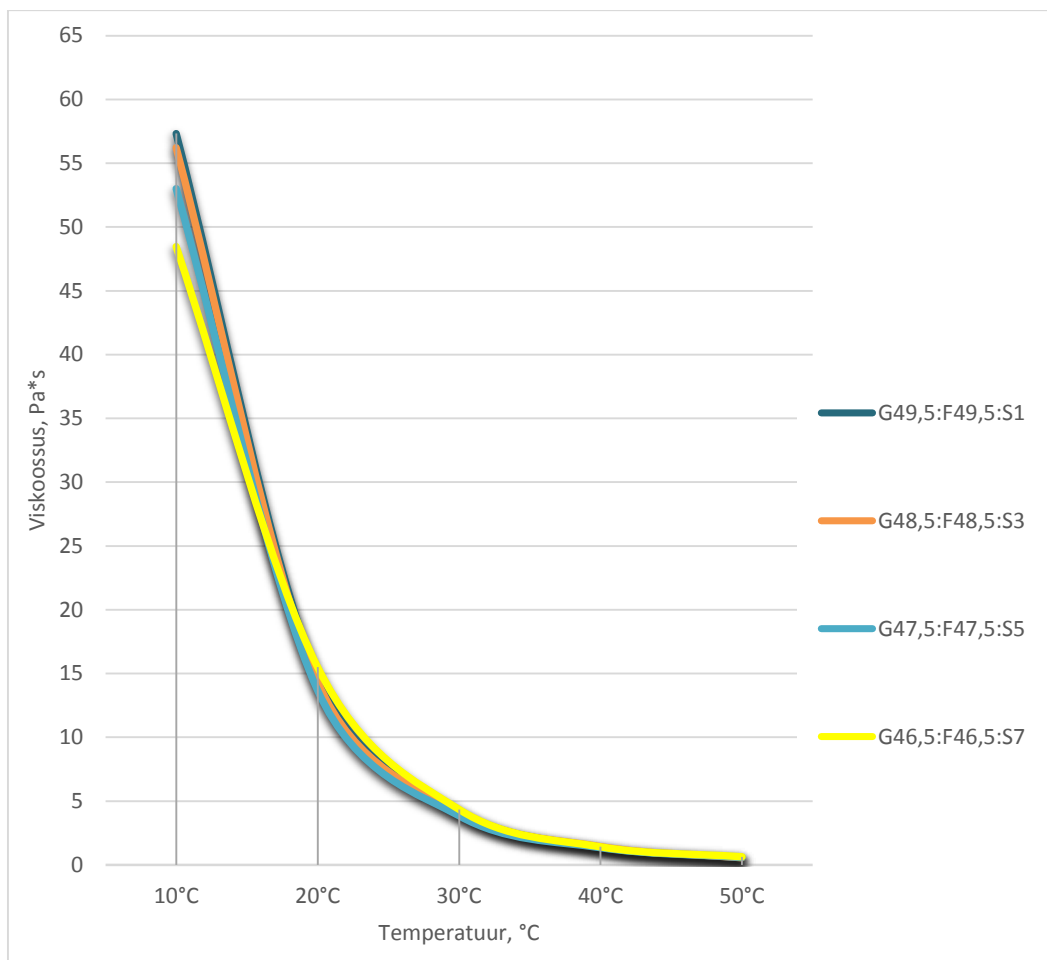
Joonisel 12 on välja toodud glükoosi-fruktoosi lahused sama veesisalduse korral (17%). Lahuste erinevus seisneb glükoosi ja fruktoosi erinevates suhetes (50:50, 45:55, 40:60, 55:45, 60:40). Joonise põhjal võib öelda, et fruktoosi ja glükoosi omavaheline suhe ei mõjuta oluliselt lahuste viskoossust.

Kõige suurem erinevus 10 °C juures oli glükoos-fruktoosi (50:50 ja 55:45) lahuste vahel, kus viimase viskoossus oli $16,6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.



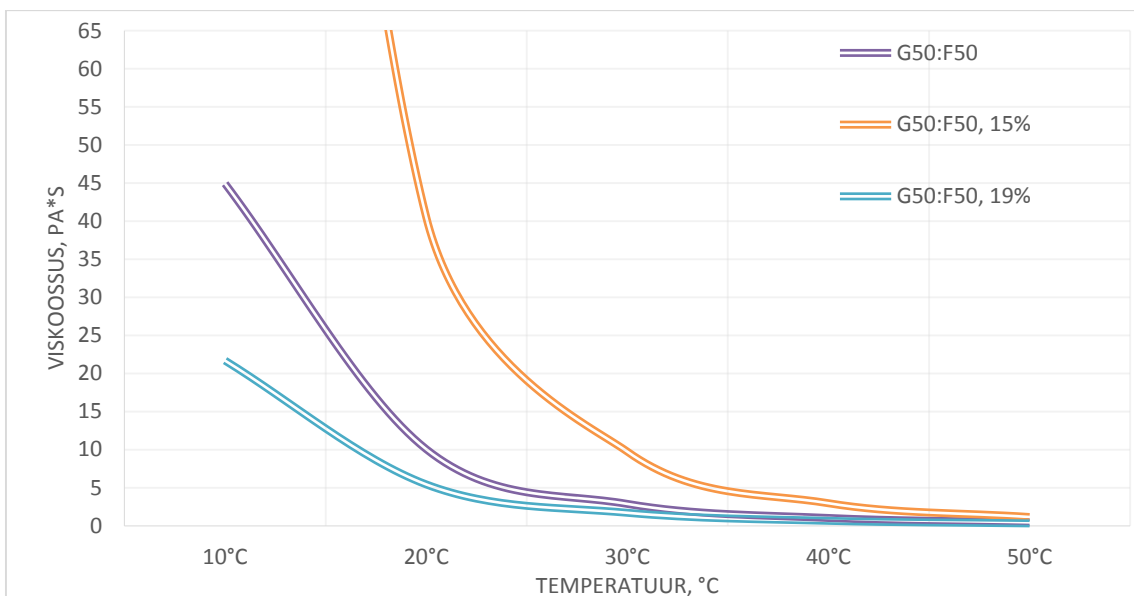
Joonis 12. Glükoosi ja fruktoosi suhte mõju glükoosi-fruktoosi lahuste viskoossusele erinevate temperatuuride juures.

Sahharoosi väikeste kontsentratsioonide mõju glükoosi-fruktoosi lahustele on kujutatud joonisel 13. Lahustes sisalduvate glükoosi ja fruktoosi vahekord on jäetud samaks ning muudetud on sahharoosi sisaldust (1, 3, 5 ja 7%). Veesisaldus on kõigil lahustel 17%. Sarnaselt erinevate kontsentratsioonidega glükoosi-fruktoosi lahustele (joonis 12) ei mõjuta ka sahharoosi kontsentratsioon oluliselt lahuste viskoossust.



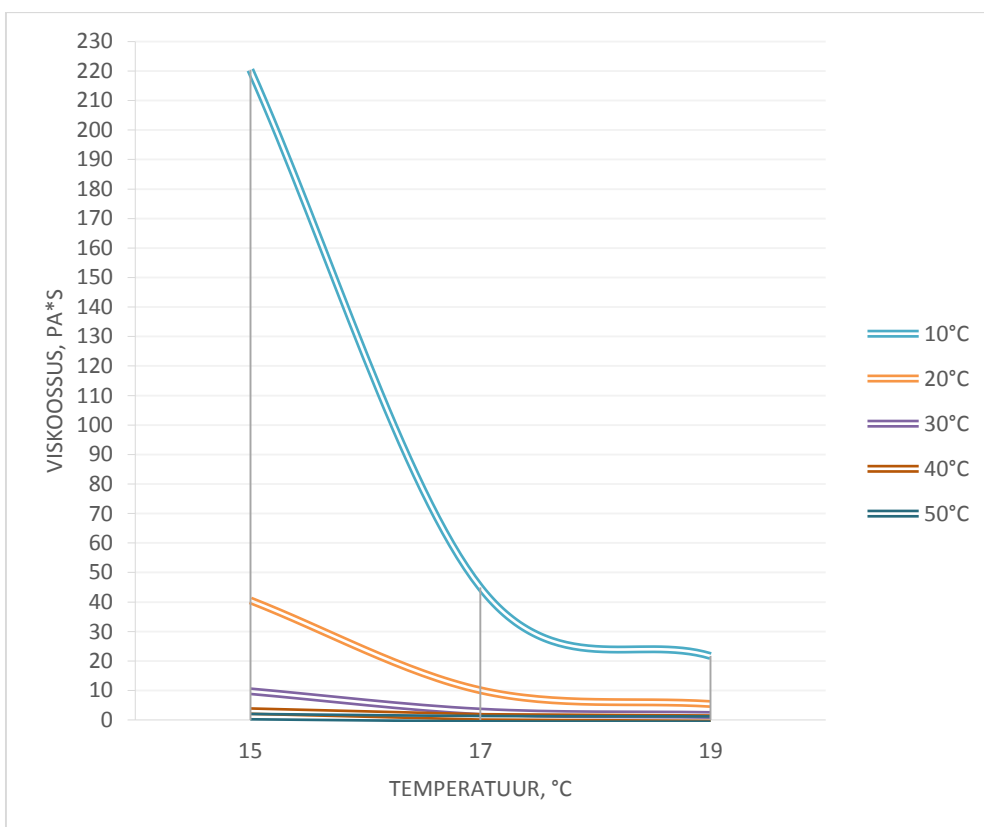
Joonis 13. Glükoosi, fruktoosi ja sahharoosi suhte mõju glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahustele erinevate temperatuuride juures.

Joonisel 14 on erinevate veesisaldustega glükoosi-fruktoosi esilahuste viskoossuste sõltuvus temperatuurist. Jättes suhkrute omavahelise suhkrute suhte samaks ning muutes vee kogust lahuses, on näha suuri muutusi viskoossuses. Vee hulga muutus mõjub lahuse kogukontsentratsioonile. Sellest tulenevalt on jooniselt näha, et väiksema veesisaldusega lahuseid mõjutab temperatuur märgatavalt rohkem kui suurema veesisaldusega lahuseid. Antud tulemust toetab ka kirjandus: mida kõrgem on aine kontsentratsioon lahuses, seda suurem on ka viskoossus. Väiksema lahuse kontsentratsiooni juures on osakeste liikumine vähem piiratud (Kodejš & Slama, 1979).



Joonis 14. Erinevate veesisaldustega glükoosi-fruktoosi (50:50) lahuste viskoossuste sõltuvus temperatuurist.

Veesisalduse muutmisel tekkinud glükoosi-fruktoosi lahuste viskoossuse muutust erinevatel temperatuuridel kujutab ka joonis 15.

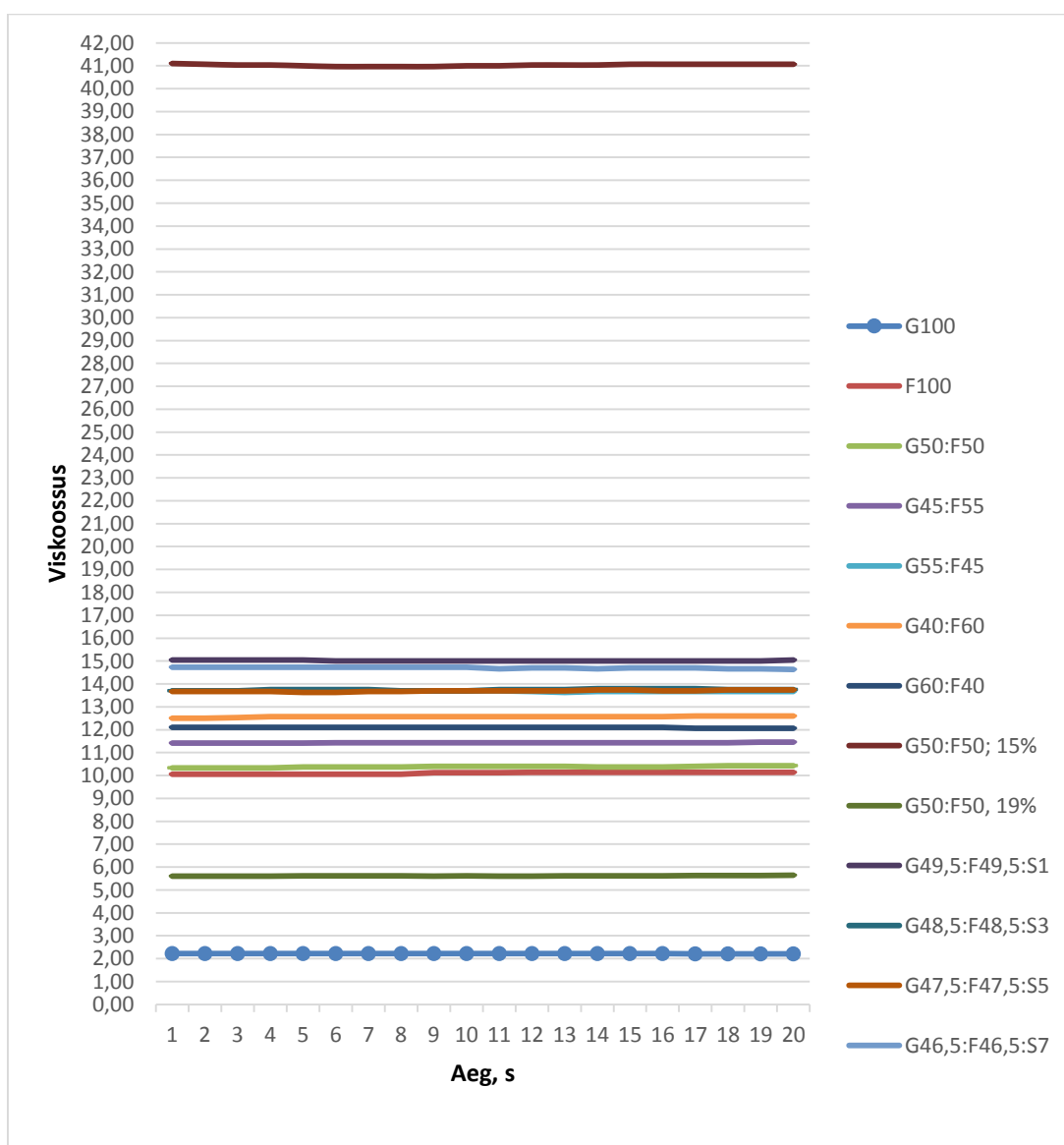


Joonis 15. Glükoosi-fruktoosi (50:50) lahuste viskoossuse sõltuvus veesisaldusest erinevatel temperatuuridel.

Viskoossus langeb vee koguse suurenedes ning selle mõju on rohkem märgatav madalamatel temperatuuridel. Kui 50 °C juures viskoossus langeb veesisalduse suurenedes vaid ~0,8 Pa*s, 30 °C juures ~8 Pa*s ning 10 °C juures viskoossus langeb koguni ~200 Pa*s. Sarnane efekt on leitud ka mete viskoossustel (Juszczak & Fortuna, 2006).

2.2.5 Suhkrulahuste viskoossuste muutumine ajas

Joonisel 16 näitab erinevate suhkrulahuste viskoossuste sõltuvust ajast 20 °C juures ning konstantsel nihkekiirusel (50 1/s).



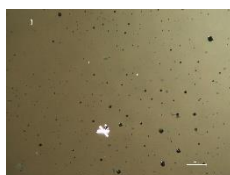
Joonis 16. Suhkrulahuste viskoossuste sõltuvus ajast.

Nagu on jooniselt näha, ei sõltu viskoossus ajast. Kirjandusliku allika põhjal, mis väitis, et viskoossus on püsiv konstantsel temperatuuril ning nihkekiirusel, võib öelda, et uuritud suhkrute lahuste viskoossus on püsiv antud parameetrite juures (Yaszemski, *et al.*, 2004).

2.2.6 Suhkrulahuste kristallisatsioon

Lahuste säilitamistemperatuur sai valitud eelkatsega, mille käigus 17%-lise veesisaldusega glükoosi lahus pandi kristalliseeruma temperatuuridel 18 °C ning 35 °C. Jooniselt 17 on näha lahuste kristalliseerumist kahe tunni jooksul. 35 °C juures tekkisid märgatavalt suuremad kristallid kahe tunni jooksul. Samal temperatuuril tegi ka Tiina Annuste suhkrutega katsed.

G100, 18 °C



20 minutit



2 tundi

G100, 35 °C



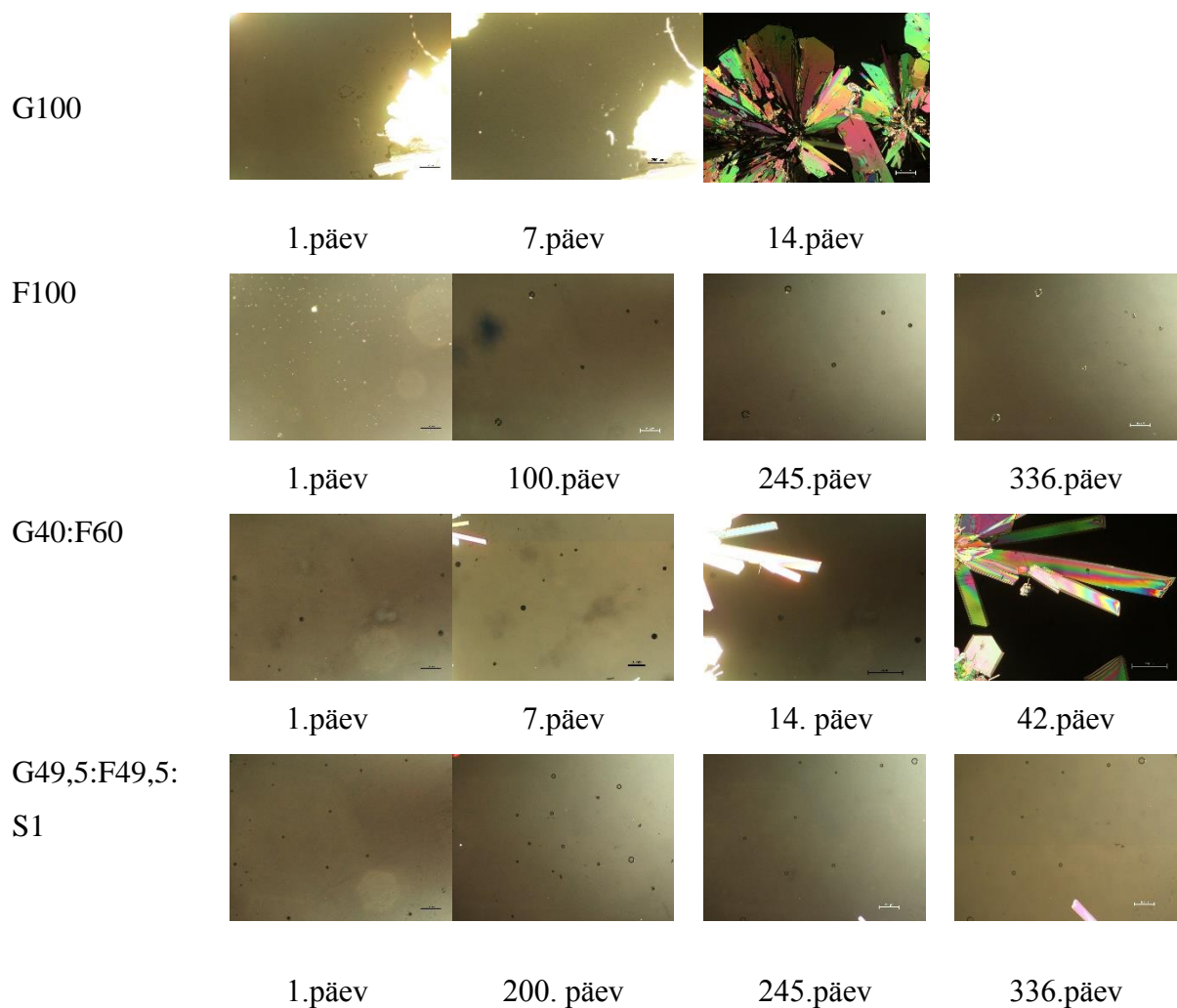
20 minutit



2 tundi

Joonis 17. Glükoosi lahuse kristalliseerumine erinevatel temperatuuridel.

Kristalliseeruma pandi 13 suhkrulahust, kuid kolmel neist tekkisid katse perioodi jooksul kristallid. Joonis 18 visualiseerub suhkrulahuste kristalliseerumist aja jooksul 35 °C juures. Glükoosi lahuses olid kristallid tekkinud 14. päevaks, samas fruktoosi kristalliseerumist uurimisperioodi jooksul ei toimunud. Glükoosi kristall 14. päeval on orjenteeruvalt 15000µm. Nagu jooniselt on näha, tekkisid glükoosi-fruktoosi (40:60) lahuses lühema aja jooksul märgatavalt suuremad kristallid. Esimesel päeval üksikud väikesed suhkrukristallid, mis moodustasid 7. päevaks märgatavalt suurema kristalli, järgneva seitsme päevaga suurendes see enam kui kolm korda. Täielik kristallisatsioon toimus 42. päevaks, millest järgnevatel tulemuste vaatlemistel märgatavaid muutusi ei täheldatud. Glükoos-fruktoos-sahharoosi (49,5: 49,5: 1) lahuses olid kristallid tekkinud 245. päevaks. 336. päevaks kasvas kristall kaks korda suuremaks.



Joonis 18. Suhkrulahuste kristalliseerumine aja jooksul.

Antud katses kristalliseerusid need lahused, kus kahekomponentsel Glükoos-Fruktoos puhul oli kõige rohkem glükoosi ja kolme suhkruga lahus, kus kõige vähem oli sahharoosi.

Kirjanduse andmetel esinevad glükoosi kristallid nii nõelakujulistena kui tombukestena (Hartel & Shastry, 1991). Samaseid kristalle on näha ka joonisel 18, kus kristallid on korrapärase tombukesena, mis pole veel täielikult üleküllastunud.

2.3 Järeldused

Töös uuritud glükoosi ja fruktoosi lahus ning erinevate kontsentratsioonidega ja suhetega glükoosi-fruktoosi ja glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahused olid Newtoni lahused. Lahuste viskoossust nihkekiirus ega aeg ei mõjutanud, kuid seda tegid suhkrute kontsentratsioon ja temperatuur. Lahuste viskoossus langes temperatuuri tõusuga. Mida suurem oli suhkrute kontsentratsioon lahuses, seda suurem oli lahuse viskoossus. Sellest tulenevalt, väiksema suhkru kontsentratsiooniga lahuses oli veesisaldus suurem ning viskoossus väiksem. Kõrgema niiskusesisaldusega suhkrulahuste viskoossust mõjutas temperatuur vähem kui madalama niiskusesisaldusega lahuseid. Vastav järeldus on tingitud sellest, et mida suurem on lahuse viskoossus, seda rohkem temperatuur viskoossust mõjutab. Väikesema veesisaldusega lahustel oli suurem viskoossus. Glükoosi-fruktoosi kui ka glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahused käitusid pigem fruktoosilahusele sarnaselt. Võib öelda, et fruktoos oma suurema viskoossusega mõjutas lahuseid rohkem, kui glükoos oma tunduvalt väikesema viskoossusega. Uurimustöö katsetest selgub, et antud suhkrulahused sarnanevad enamuse metega, olles seeläbi ka Newtoni vedelikud.

Vee aktiivsus suhkrulahustel langes aja jooksul, saavutades püsiva väärtuste vahemiku. Glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahuste vee aktiivsused sarnanevad glükoosi-fruktoosi lahustele. Fruktoosi vee aktiivsus muutub väga vähe ajas. Vee aktiivsused jäävad lahustes vahemikku, mis väldib võimalikku suhkrulahuste käärimist.

Suhkrulahuste kristallisatsioon on kõige kiirem puhtal glükoosi lahusel ning väga aeglane fruktoosi lahusel. Glükoosi lahus kristalliseerub kiiremini 35°C kui 18°C juures. Erinevate kontsentratsioonidega suhkrulahuste kristalliseerumise vahel otsest ei olnud võimalik leida, sest 13 proovist 3-s tekkisid kristallid katsetöö aja jooksul.

KOKKUVÕTE

Antud töös uuriti glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahuste viskoossusi ning aja, temperatuuri, nihkekiiruse ja niiskussisalduse mõjusid glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahuste viskoossusele. Tulemusi võrreldi omavahel ning lisaks ka glükoosi lahuste, fruktoosi lahuste ja mee andmetega. Mee ja suhkrulahuste andmed olid saadud kirjandusest. Kõikide uuritud suhkrulahuste viskoossused olid sõltumatud nihkekiirusest. Samuti ei mõjutanud viskoossuseid aeg, millest võib järeldada, et tegu oli Newtoni lahustega. Kirjandusest selgus, et Newtoni lahusteks on ka enamused, mis tähendab, et mesi ja uuritud suhkrulahused on oma käitumise poolest sarnased. Glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahuste viskoossuseid mõjutas temperatuur. Mida viskoossem oli uuritud suhkrulahus, seda suuremat mõju omas temperatuur lahuse viskoossusele. Glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahused erinevates glükoosi-fruktoosi (50:50, 45:55, 55:45, 60:40, 40:60) ja glükoosi-fruktoosi-sahharoosi (49,5:49,5:1; 48,5:48,5:3; 47,5:47,5:5; 46,5:46,5:7) vahekordades omasid pigem fruktoosi lahusele sarnaseid viskoossuseid. Sellest võib järeldada, et fruktoos omas lahuste viskoossusele glükoosist ning sahharoosist suuremat mõju. Erinevate niiskussisaldustega (15%, 17%, 19%) glükoosi-fruktoosi (50:50) lahused omasid erinevaid viskoossuseid. Kõrgema veesisaldusega lahustel olid viskoossused väikesemad. Sellest tulenevalt mõjutab veesisaldus oluliselt viskoossust. Uurimustöös tuli ilmsiks, et mida väikesem on suhkrulahuse veesisaldus, seda suuremat mõju omab temperatuur selle viskoossusele. Glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahuseid võib mõningates olukordades käsitleda kui mee mudeleid. Lisaks eelnevale, et enamused ja uuritud suhkrulahused on Newtoni vedelikud, mõjutavad samuti temperatuur ning suhkrute sisaldus nende viskoossuseid sarnaselt. Temperatuuri ja veesisalduse tõusul viskoossused langevad.

Suhkrulahuste vee aktiivsused vähenesid aja jooksul. Kõrgeim vee aktiivsus oli glükoosi lahusel, mis aja jooksul langes kõige madalamale. Glükoosi-fruktoosi ning glükoosi-fruktoosi-sahharoosi lahused ühtlasemalt. Kõige vähem muutus fruktoosi lahuse vee aktiivsus aja jooksul (0,567-st 0,536-ni). Kõikide uuritud proovide tulemused jäid katseperioodi lõpuks alla 0,60, mis on sarnane mete vee aktiivsustele, see tulemus tagab bakterite, hallitusseente ning pärmide kasvu inhibisatsiooni suhkrulahustes.

Uurimustöö katsetest selgus, et glükoosi lahus kristalliseerub kiiremini 35°C juures kui 18°C juures. 35°C juures tekkisid väga lühikese aja jooksul (20 minutit) märgatavalt suuremad

kristallid. Katsetel andsid positiivse tulemuse kolm proovi (13-st), mille põhjal on väga keeruline teha üldistavaid järeldusi.

Kindlasti tuleks edasi uurida, kuidas mõjutavad teised mees leiduvad suhkrud mee viskoossust, vee aktiivsust ning kristallisatsiooni. Kristallisatsiooni võiks vaadelda erinevatel temperatuuridel 35°C, 18°C ning 15°C.

SUMMARY

The aim of this paper was to study glucose-fructose-sucrose solutions and the effect of time, temperature, shear rate and humidity level on the viscosity of these solutions. The results were compared with one another, as well as with the results of glucose and fructose solutions and the data of honey. The academic literature was used to gather the data of honey and sugar solutions. The viscosities of all the studied sugar solutions were independent from shear rate. Also the time factor was not the influencer of viscosities, from that can be concluded that solutions under study were Newton's solutions. After close study of literature there was a result that most of honeys are also Newton's solutions, what means, that honey and solutions under study are behaving similarly. The influencer of the viscosities of glucose-fructose-saccharose solutions was temperature. The more viscous were the sugar solutions, the greater was the impact of temperature on the viscosity. Glucose-fructose solutions (50:50, 45:55, 55:45, 60:40, 40:60) and glucose-fructose-saccharose (49,5:49,5:1; 48,5:48,5:3; 47,5:47,5:5; 46,5:46,5:7) in different ratios had rather similar viscosities with the fructose solutions. Based on these results, the fructose had greater impact to the viscosity of solutions than glucose or saccharose. With different humidity levels (15%, 17%, 19%) glucose-fructose (50:50) solutions had different viscosities. The higher the water level of solutions, the smaller the viscosity of solutions. It could also be concluded that the smaller was the water content in solutions, the greater the impact was on their viscosity. Glucose-fructose-saccharose solutions can be handled as honey models in various types of situations. In addition to previous, that most of honeys and studied sugar solutions are Newton's solutions, the temperature and sugar level has almost comparable impact to their viscosity. In case of the raise of temperature and water level the values of viscosities decrease.

The values of water activity of sugar solutions decreased during time. Glucose solution had the highest water activity that decreased the most during time frame. The waters activity of glucose-fructose and glucose-fructose-saccharose solutions were almost even. Fructose solution had the slightest difference of waters activity in the time frame (from 0,567 to 0,536). By the end of the experimental period the water activity values of all the solutions studied were under 0,60, that is similar to honeys water activities. That result guarantees inhibition of bacteria, aspergillum and yeast fungus growth in sugar solutions.

Based on the results of these experiments, it can be said that the crystallization of glucose solution is faster at 35°C than 18°C. After a very short period of time (20 minutes) much more bigger crystals were seen under the microscope at 35°C.. Only three tests out of 13

of the investigated solutions gave positive results during experiments, it is very difficult to make strong conclusion in that case.

In conclusion it can be said that most definitely this topic needs further investigation, how other sugars in honey impact the viscosity, water activity and crystallization process of honey. The crystallization process could also be studied at different temperatures: 35°C, 18°C and 15°C.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Adam, G., Anke, Heidrun, Boland, W., Breiling, M., Donath, J (2000). *Natural Products*. (W. Steglich, B. Fugmann, & S. Lang-Fugmann, Toim-d) New York: Georg Thieme Verlag.
2. Alves, a., Almeida e Silva, J. & Giuliatti, M. (2007). Soubility of D-Glucose in Water and Ethanol/Water Mixtures. *Journa of Chemical Engineering Data*, 52, 2166-2167.
3. Angell, C. A. (1994). Liquid fragility and the glass transition in water aqueros solutions. *Journal of Food Engineering*, 115-142.
4. Anklam, E. (1998). A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 63, 549-562.
5. Annuste, T. (2007). Suhkrualkoholide, rasvade ja piimapulbrite ning nende segude mõju sahharoosi kristalliseerumisele. (Magistritöö, Tallinna Tehnikaülikool, Keemia ja materjalitehnoloogia teaduskond, Toiduainete instituut)Tallinna Tehnikaülikool. 67 lk.
6. Armarego, W. L. & Li Lin Chai, C. (2013). *Purification of Laboratory Chemicals*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
7. Battaglini, M. (1972). *Sugars in honey*. Bossi, Italy: Apicata 1.
8. Belay, A., Solomon, W., Bultossa, G., Asgaba, N. & Melaku, S. (2015). Botanical origin, colour, granulation, and sensory properties of the Hareenna forest honey, Bale, Ethiopia. *Food Chemistry*, 167, 213-219.
9. Beuchat, L. (1983). Influence of water activity on growth, metabolic activities and survival of yeasts and molds. *Journal od Food Protection*, 41, 135-141.
10. Bhandari, B. & Bareyre, I. (2003). Estimation of christalline phase present in the gluvose cristal-solution mixture by water activity measurement. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie—Food Science and Technology*, 36, 727-733.
11. Bogdanov, S. (2008). *Storage, Crystallisation and Liquefaction of Honey*. Allikas: Bee-Hexagon, Bee Product Science: http://www.bee-hexagon.net/files/fileE/Honey/LagerungKristall_e_internet.pdf
12. Bogdanov, S., Rudoff, K. & Oddo, L. P. (2004). Physicochemical methods for the characterizatsion of unifloral honeys: A review. *Apidologie*, 35, 4-17.
13. Bourne, M. C. (2002). *Food Texture and viscosity:Concept and Measurement*. *Texture, Viscosity, and Food*. New York: Academic Press.

14. Collins, P. M. (Toim.). (2006). *Dictionary of Carbohydrates with CD-ROM* (2nd tr.). New York: Chapman & Hall/CRC Taylor & Francis Group.
15. Crane, E. (1975). *Honey: A Comprehensive Survey*. London, Heineman: Bee Research Association.
16. Crane, E. (1980). *A book of honey* (1 tr.). Oxford: U.K: Oxford University Press.
17. deMan, J. M. (1999). *Principles of Food Chemistry* (3th tr.). Gaithersburg: A Chapman & Hall Food Science Book.
18. Dimins, F., Kuka, P. & Cakste, I. (2008). *Content of carbohydrates and specific rotation angle of honey*. Latvia: Latvia University of agriculture.
19. Donner, L. (1977). The sugars of honey-A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28, 443-456.
20. Edwards, W. (2000). *The science of sugar confectionery*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
21. Ensimerer, M., Ensimerer, A., Konlande, J. & Robson, J. (1995). *The Concise Encyclopedia of Foods and Nutrition* (Second Edition tr.). CRC Press.
22. Galmarini, M., Baeza, R., Sanchez, v., Zamora, M. & Chirife, J. (2011). Comparison of the viscosity of trehalose and sucrose solutions at various temperatures: Effect of guar gum addition. *Food Science and Technology*, 44, 186-190.
23. Gleiter, R. A., Horn, H. & Isengard, H.-D. (2006). Influence of type and state of crystallisation on the water activity of honey. *Food Chemistry*, 96, 441-445.
24. Gleiter, R., Horn, H. & Isengard, H. (2006). Influence on glucose changes on water activity in selected honeys. *Food Chemistry*, 96, 441-445.
25. Hadorn, H. & Zürcher, K. (1974). Zuckerspektrum und Kristallisationstendenz von Honigen. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 65, 407-420.
26. Hartel, R. (2001). *Chapter 1: Introduction; Chapter 7: Controlling Crystallization in Crystallization in Foods*. An Aspen Publication.
27. Hartel, R. W. & Shastry, V. A. (1991). *Sugar Crystallization in Food Products* (1 tr.). Madison: CRC Press.
28. Haynes, W. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th Edition tr.). Internet Version 2015.
29. Hevvar, H., Nandinin, K., Lakshmi, M. & Subramanin, R. (2003). Microwave and infrared heat processing of honey and its quality. *Food Science and Technology Research*, 9(1), 49-53.

30. IFIS. (2009). *Dictionary of food science and technology* (2-nd tr.). Shinfield, United Kingdom: International Food Information Service(IFIS Publishing).
31. Junzheng, P. & Changying, J. (1998). General rheological model of the natural honey in China. *Journal of Food Engineering*, 36, 165-168.
32. Juszcak, L. & Fortuna, T. (2006). Rheology of selected Polish honys. *Journal of Food Engineering*, 75, 297-304.
33. Kelly, F. (2013). *Crystallization* (2nd tr.). (P. Honig, Toim.) Holland.
34. Kodejš, Z. & Slama, I. (1979). Temperature and concentration dependence of the viscosity of calcium nitrate—calcium bromide hydrous melts. *Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of* , 335-340.
35. Koleske, J. V. (1995). *Painting and Coating Testing Manual*. (Kd. Rheolgy and Viscometry). (R. Eley, Toim.) Philadelphia: ASTM Manua Series:MNL 17.
36. Krell, R. (1996). *Value-added Products from Beekeeping*. Rooma: FAO Agricultural Services Bulletin No. 124.
37. Lazaridou, A., Biliaderis, C., Bacandritsos, N. & Sabatini, A. (2004). Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of food Engineering*, 64, 9-21.
38. Minifie, W. (1989). *Chocolate, Cocoa, and confectionary: Science and Technology* (3th tr.). New York: Van Norstrand Reinhold.
39. Montanez-Soto, J. L., Gonzalez-Hernandez, L. H., Venegas-Gonzalez, J., Nicanor, A. B. & Gonzalez-Cruz, L. (2013). Effect of the fructose and glucose concentration on the rheological behavior of high fructose syrups. *African Journal of Biotechnology*, 1401-1407.
40. Mossel, B., Bhandari, B., D'Arcy, B. & Caffin, D. (2000). Use of an Arrhenius model to predict rheological behaviour in some Australian honeys. *Lebensmittel Wissenchaft und Technologie*, 33, 545-552.
41. Myerson, A. (2001). *Handbook of Industrial Crystallization* (2th edition tr.). Butterworth-Heinemann.
42. Nardone, E., Dey, T. & Kevan, P. G. (2013). The effect of sugar solution type, sugar concentration and viscosity on the imbibition and energy intake rate of bumblebees. *Journal of Insect Psysiology*, 53, 919-933.
43. Piana, M. L., Oddo, L. P., Bentabol, A., Bruneau, E., Bogdanov, S. & Guyotdeclerck, C. (2004). Sensory anamysis applied to honey: State of the art. *Apidologie*, 35.
44. Rao, M., Rizvi, S. S., Data, A. K. & Ahmed, J. (2014). *Engineering Properties of Foods* (4-th edition tr.). New York: CRC Press.

45. Reyna, G., Ancheyta, J., Munoz, J. A. & Cardona, N. (2011). Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. *Fuel*, 90(12), 3261-3570.
46. Rielly, C. D. (1997). *Chemical engineering for the food industry. Food rheology*. (P. J. Fryer, D. L. Pyle, & C. D. Rielly, Toim-d) London, Blackie: A & P.
47. Ritzoulis, C. (2013). *Introduction to the Physical Chemistry of Foods*. (J. Rhoades, Tõlk.) New York: CRC Press.
48. Riyazuddeen, & Usmani, M. A. (2011). Densities, Speeds of Sound, and Viscosities of (L-Proline + Aqueous Glucose) and (L-Proline + Aqueous Sucrose) Solutions in the Temperature Range (298.15 to 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 3504-3509.
49. Rouette, H.-K. (2001). *Encyclopedia of Textile Finishing*. Aachen: Springer.
50. Ruegg, M. & Blanc, B. (1981). The water activity of honey and related sugar solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie—Food Science and Technology*, 14, 1-6.
51. Rybak-Chmielewska, H. (2003). *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides. Chapter 6. Honey*. (P. Tomasik, Toim.) CRC Press.
52. Shekaari, H. & Kazempour, A. (2011). Effect of ionic liquid, 1-octyl-3-methylimidazolium bromide on the thermophysical properties of aqueous d-glucose solutions at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 309, 1-7.
53. Shelby, J. E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
54. Singhal, R. S., Kulkarni, P. R. & Rege, D. V. (1997). *Handbook of indices of food quality and authenticity*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
55. Sirge, L. (1999). *Mesilaste maailm*. (R. Tammsar, Toim.) Tallinn: Eesti:Maalehe raamat.
56. Snowdon, J. A. (1996). Microorganisms in honey. *International Journal of Food Microbiology*, 31, 1-26.
57. Sopade, P., Halley, P., Bhandari, B., D'Arcy, B., Doebler, C. & Caffin, N. (2002). Application of the Williams-Landel-Ferry model to the viscosity-temperature relationship of Australian honeys. *Journal of Food Engineering*, 56, 67-75.
58. Zamora, M. C. & Chirife, J. (2006). Determination of water activity change due to crystallization in honeys from Argentina. *Food Control*, 17, 59-64.
59. Tammet, T. (2007). *Eesti meeraamat*. Tallinn: Forma Media AS.
60. VanDemark, P. (1987). *The microbes. An introduction to their nature and importance*. Menelo Park, CA: The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc.

61. Venir, E., Spaziani, M. & Maltini, E. (2010). Cryatallization in "Tarassaco" Italian honey studied by DSC. *Food Chemistry*, 122, 410-415.
62. White, J. S. (2012). *Alternative Sweeteners. Chapter 22: Cristalline Fructose* (4 tr.). New York: Taylor & Francis Group.
63. White, J. W. (1978). Honey. *Advancrd Food Research*, 24, 288-374.
64. Yanniotis, S., Skaltsi, S. & Karaburnioti. (2006). Effect of moisture content on the viscosity of honey at dufferent temperatures. *Journal of food Engineering*(72), 372-377.
65. Yaszemski, M. J., Trantolo, D. J., Lewandrowski, K.-U., Hasirci, V., Altobelli, D. E., & Wise, d. L. (2004). *Tissue Engineering and Novel Delivery Systems*. Marcel DekkerInc.
66. Young, F. (1957). D-glucose-water phase diagram. *Journal of Physical Chemistry*, 61, 616-619.