



*A kép illusztráció / The picture is illustration*

Csóka Mariann, Tolnay Pál, Szabó S. András<sup>1</sup>

Érkezett/Received: 2014. február/February – Elfogadva/Accepted: 2014. július/July

# Hársmézminták mért fizikai és kémiai jellemzői közötti összefüggés

## 1. Összefoglalás

A méz színe, HMF tartalma és diasztázaktivitása fontos minőségi jellemzők. A HMF-tartalom és a diasztázaktivitás vonatkozásában a Magyar Élelmiszerkönyv határértékeket ad meg különböző méztípusokra. Ezen fizikai és kémiai jellemzők különböző hőmérsékletű hőkezelés, illetve tárolás hatására bekövetkező változását és azok összefüggéseit vizsgáltuk. Minden esetben arra az eredményre jutottunk, hogy magasabb hőmérsékletnek kitett mézben intenzívebb a jellemzők változása. Az összefüggés-vizsgálatok szerint nagyon szoros korreláció van a színváltozás és a HMF-tartalom között, a színváltozás és a diasztázaktivitás között, valamint szoros az összefüggés a HMF-tartalom és a diasztázaktivitás változása között is.

## 2. Bevezetés

Magyarország évi kb. 25 ezer tonnás mézexportja a világ mézkereskedelmének mintegy 4-5 %-át teszi ki, és ezzel a mennyiséggel hazánk Európa második legnagyobb méztermelője. Az éves fogyasztás hazánkban körülbelül 1 kg fejenként. Mézfogyasztásunk zömét a fajtamézek és a vegyes virágmézek adják, de kis mennyiségben fajtaméz-különlegességek is terítékre kerülnek. A hársméz jellegzetes, erős illatú, kellemes, pikáns aromájú, enyhén kesernyés ízű fajtaméz. Színe a gyűjtés idejétől függően világossárgától a borostyánsárgáig változhat, a későbbi származásúak barnás árnyalatúak. Kristályosodásra hajlamos fajtaméz, de a kristályok között levő folyékony hártá miatt nem tömbösödik (OMME Online).

A méz a tárolás és a hőkezelés során különböző fizikai és kémiai változásokon megy át, amelyek eredményeképpen tulajdonságai kisebb-nagyobb mértékben megváltoznak. Ezen változások egy része szabad szemmel is látható, más részük csak mérésel állapítható meg. Vizsgálatuk fontos szerepet játszik a méz minősítésében, mivel az egyes komponensek jelenléte vagy éppen hiánya a méz állapotáról nyújt információt. Jelezheti a méz helytelen tárolását (túl magas vagy túl alacsony hőmérsékletet), illetve túlzott hőkezelését, sőt idegen anyagok jelenlétét (pl. kukoricaszirup) is. A kívánatosnál magasabb hőmér-

séklet mézminőségre gyakorolt hatásának legfontosabb jellemzői a termék színe, HMF-tartalma és diasztázaktivitása.

A méz színét több tényező is befolyásolhatja (eredet, kor, gyűjtés ideje, tárolás módja, beltartalmi paraméterek, állag). A tárolás során a pH-tól, a tárolás időtartamától és hőmérsékletétől függően a szín általában sötétedik, az aromaintenzitás csökken, a HMF-tartalom pedig növekszik [4].

A hidroximetil-furfural (HMF) a glükóz és a fruktóz bomlásterméke, ezért természetes módon is előfordul a mézben. A hőhatásoktól függően azonban mennyisége jelentősen megnőhet a termékben, ami a mézet értékesítésre alkalmatlanná teszi. Többek között a HMF „felelős” a melegített méz színének sötétedéséért, valamint az illat és az íz negatív irányú megváltozásáért. A méz hosszú állásakor lassan és kevés, hevítésekor gyorsan és több HMF keletkezik.

A mézben található enzimek közül az egyik legfontosabb a diasztáz, amely hőkezelés hatására illetve a tárolás során elveszítheti aktivitását, ezért mennyisége információt nyújthat a méz koráról vagy esetleges túlmelegítéséről is. A diasztázaktivitás ezért a mézminősítés egyik nagyon fontos paramétere [2].

<sup>1</sup> Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék (1118 Budapest, Somlói u. 14-16.)

<sup>1</sup> Corvinus University, Budapest, Department of Food Chemistry and Nutrition Science (Somlói str. 14-16., 1118, Budapest)

A mézben egyébként az enzimaktivitás és a HMF mennyisége mindig fordítottan arányos: alacsony enzimaktivitás magas HMF-tartalommal jár együtt.

Megemlítjük, hogy a mézek vizsgálatánál, minősítésénél természetesen számos más jellegű biológiai, fizikai és kémiai (pl. pollenanalízises, reológiai, dielektrometriai, konduktometriai, cukor-komponens összetételi, aromaszpektrum mérésén alapuló) vizsgálat is lehetséges, és használatos [9], [1], [3], [8].

Cikksorozatunk előző 3 részében ismertettük a hársmez színjellemzőivel, HMF tartalmával illetve diasztáz aktivitásával kapcsolatos mérési eredményeinket [5],[6]. Jelen dolgozatunk – a sorozat befejező, azaz negyedik része – a mért fizikai (szín) és kémiai (HMF tartalom, diasztáz aktivitás) jellemzők közötti összefüggésről tájékoztat.

### 3. Anyag és módszer

Vizsgálati mintáink kereskedelmi forgalomból származó hársz mézek voltak. A kontrolminta tárolása 10 és 30°C-on történt 90 napig, a hőkezelést pedig 75 illetve 90°C-on különböző időtartamokig (1-5 óra) végeztük. A tárolás hatásának vizsgálatához a mintavételre 30 naponként került sor.

A mézminták színjellemzőit Minolta CR-100 típusú színmérő készülékkel vizsgáltuk, eredményeinket a

CIELAB szín-ingertérben adtuk meg ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  értékek).

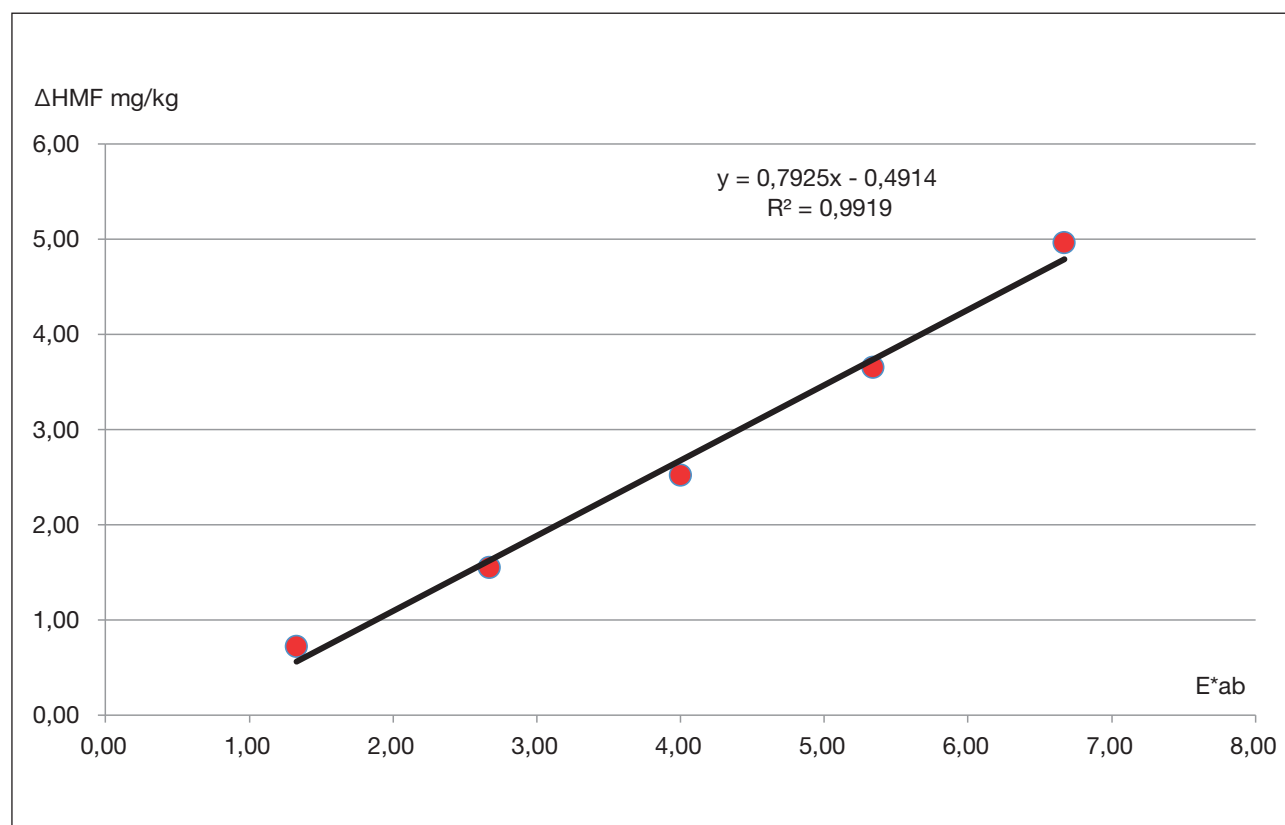
A HMF tartalom meghatározását a MSZ 6943/5-1989 előírása alapján végeztük, White-féle módszerrel.

A diasztáz aktivitás vizsgálatára saját módszert dolgoztunk ki, amely statikus módon vizsgálja a diasztáz aktivitást: adott ideig, 1 óráig zajló enzimreakciót valósít meg. A meghatározás jód-keményítő színreakció vizsgálatán alapul, a diasztázaktivitást pedig spektrofotometriás úton méri.

### 4. Vizsgálati eredmények és értékelésük

#### 4.1. Színjellemző és HMF-tartalom közötti összefüggés

A vizsgálataink során megállapítható volt, hogy a hársmez színjellemzői és HMF-tartalma is magasabb kezelési hőmérsékleten mutattak nagyobb változást. Az idő függvényében a HMF képződés sebessége exponenciálisan változott, míg a színváltozás lineáris jellegű volt. A színinger különbség ( $\Delta E^*_{ab}$ ) és a HMF-tartalom változás összefüggését vizsgálva eltérő jellegű kapcsolatot tapasztaltunk a különböző hőmérsékleten kezelt mintáknál: 75 °C-on az  $E^*_{ab}$  növekedésével a HMF tartalom változása hatványfüggvénnyel, míg a 90 °C-on kezelt mintáknál exponenciális görbével közelíthető (1. és 2. ábra).



1. ábra: A 75°C-on kezelt mézminta HMF tartalmának változása  $E^*_{ab}$  értékének függvényében  
Fig. 1. Change of HMF-content of honey sample, treated at 75 °C as a function of  $E^*_{ab}$  value

# Relationship of measured physical and chemical parameters of linden honey samples

Mariann, Csóka; Pál, Tolnay; András S. Szabó<sup>1</sup>

## 1. Abstract

The colour, HMF content and diastase activity of honey are important quality parameters. In relation to the latter two characteristics, the Codex Alimentarius Hungaricus contains limit values in case of different honey types. The alteration of these physical and chemical parameters occurring at different heat treatment and storage and their correlations were examined. In all cases the results showed that the changes of these characteristics were more intensive at higher temperature.

According to the results of relationship-investigations there are very close correlations between the change of colour and HMF-content and between the change of colour and diastase activity. Significant relation was determined between HMF content and diastase activity, as well.

## 2. Introduction

With its approximately 25 thousand tonnes of yearly honey exports – 4-5 % of the honey world trade - Hungary is the second-greatest honey producer in Europe. The annual consumption in Hungary is about 1 kg per capita, which consists mainly of unifloral and mixed honeys, however in small amount, some honey specialties are consumed additionally. Linden honey is a characteristic unifloral product with powerful fragrance, pleasant aroma and bitterish taste. Its colour can change from light yellow to amber depending on the time of gathering: honeys with late origin possess brownish shade. It is vulnerable to crystallization, but the liquid film among the crystals prevents the block-formation (OMME Online).

During storage and heat treatment, honey goes through different physical and chemical alterations so its properties change in smaller or greater extent. Some parts of these changes are visible, while others can be determined only with instrumental measurements. Their examinations play an important part in classification, because the presence or absence of certain components provides information about the condition of honey. It can indicate inappropriate storage (too high or low temperature), excessive heat load or the presence of foreign materials (e.g. corn syrup). The indicators of high temperature application are the colour, HMF content and diastase activity of the product.

The colour of honey is influenced by several factors, like origin, age, time of gathering, mode of storage, composition or consistency. In the progress of storage, the colour generally becomes darker, aroma intensity weakens and HMF content increases depending on pH, duration of storage and temperature [4].

Hydroxymethylfurfural (HMF) is the degradation product of glucose and fructose, so it is a natural constituent in honey. As a function of the effects of temperature its amount may increase in the product and can make it unsuitable for application. Among other things, HMF is responsible for darkening of heated honey samples and the changes of their scent and taste. During long storage with moderate temperature, the formation of HMF is slow

and its amount is minor, while in consequence of heating, this process is fast and the quantity of HMF is more significant.

One of the most important enzymes in honey is diastase, which can lose its activity during heat treatment or storage. Therefore, its amount can give some information about the age or overheating of the honey product. Diastase activity is therefore a very important parameter of honey qualification [2]. Enzyme activity and HMF content are always in inverse ratio to each other: in general the low enzyme activity means high HMF content.

Let us mention that in case of honey investigation and qualification many other biological, physical and chemical methods (e.g. pollen-analysis, rheological, dielectrometrical, conductometrical measurements, determination of sugar-components, aroma-spectrum) are in use [9], [1], [3], [8].

In the previous 3 parts of our study information was presented about the measured results of the colour characteristics, HMF content and diastase activity of linden honey samples. This paper - the 4th and last part of the series – deals with questions of the relationship between the physical (colour) and chemical (HMF content, diastase activity) parameters.

## 3. Materials and methods

The examined linden honey was purchased from a local market. The control sample was stored at 10 and 30°C for 90 days, while heat treatment was performed at 75 and 90°C for different treatment times (1-5 hours). For storage examinations the samplings were accomplished after 30, 60 and 90 days.

The colour characteristics of the honey were measured with Minolta CR-100 colorimeter and the results were given in CIELAB colour space (L, a\*, b\* values).

HMF content was determined on the basis of MSZ 6943/5-1989 standard, according to the White-method.

For the examination of diastase activity an own method was developed, which studies the enzyme activity on a static mode: it performs an enzyme reaction lasting for 1 hour. The experiment is based on the investigation of iodine-starch colour reaction and the diastase activity is measured spectrophotometrically.

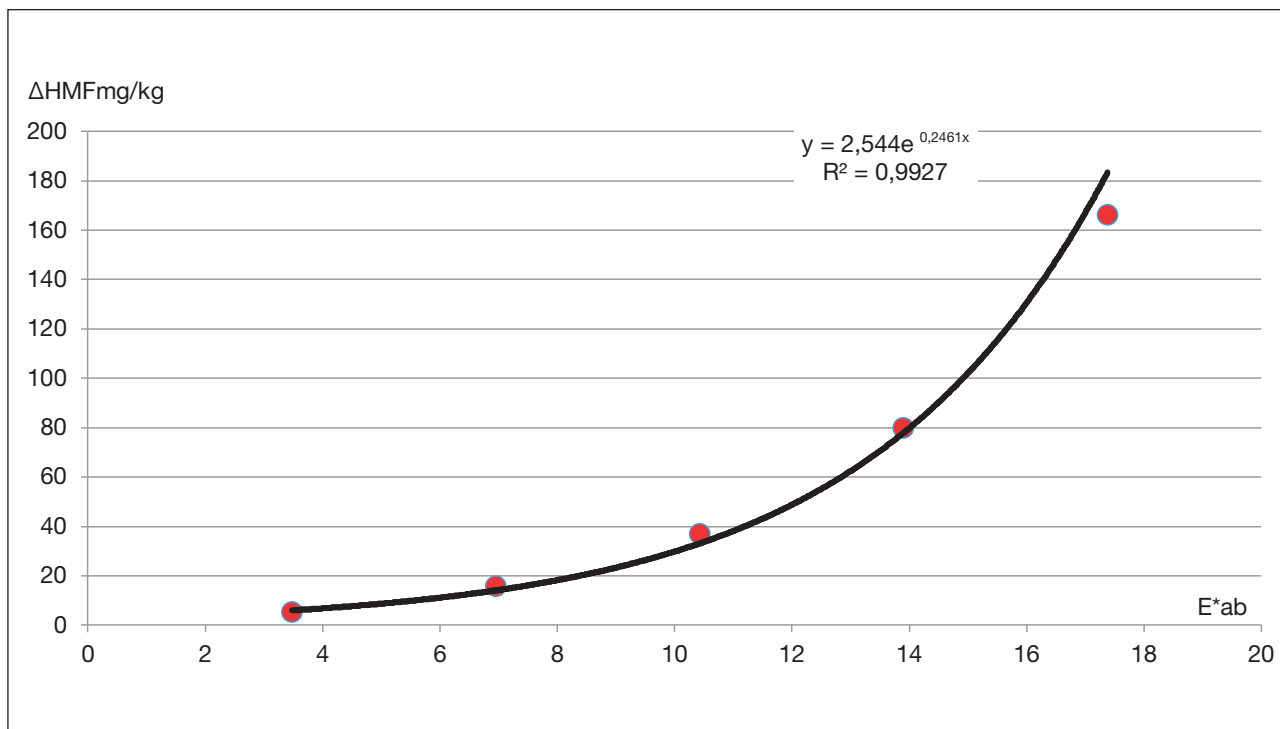
## 4. Results and discussion

### 4.1. Relationship between HMF content and colour characteristics

As it was determined in our previous examinations [5],[6], the colour characteristics and HMF content of linden honey showed greater alterations at higher temperature. This change was of exponential character in case of HMF formation and linear in colour alteration. The relationship between colour difference ( $\Delta E^*_{ab}$ ) and HMF content was different at diverse temperatures: at 75°C it can be approached with power function, while at 90°C the correlation was exponential (Figure 1 and 2).

It was an interesting result that at 90°C the relationship between  $\Delta$ HMF and  $\Delta a^*$  was close to linear (Figure 3).

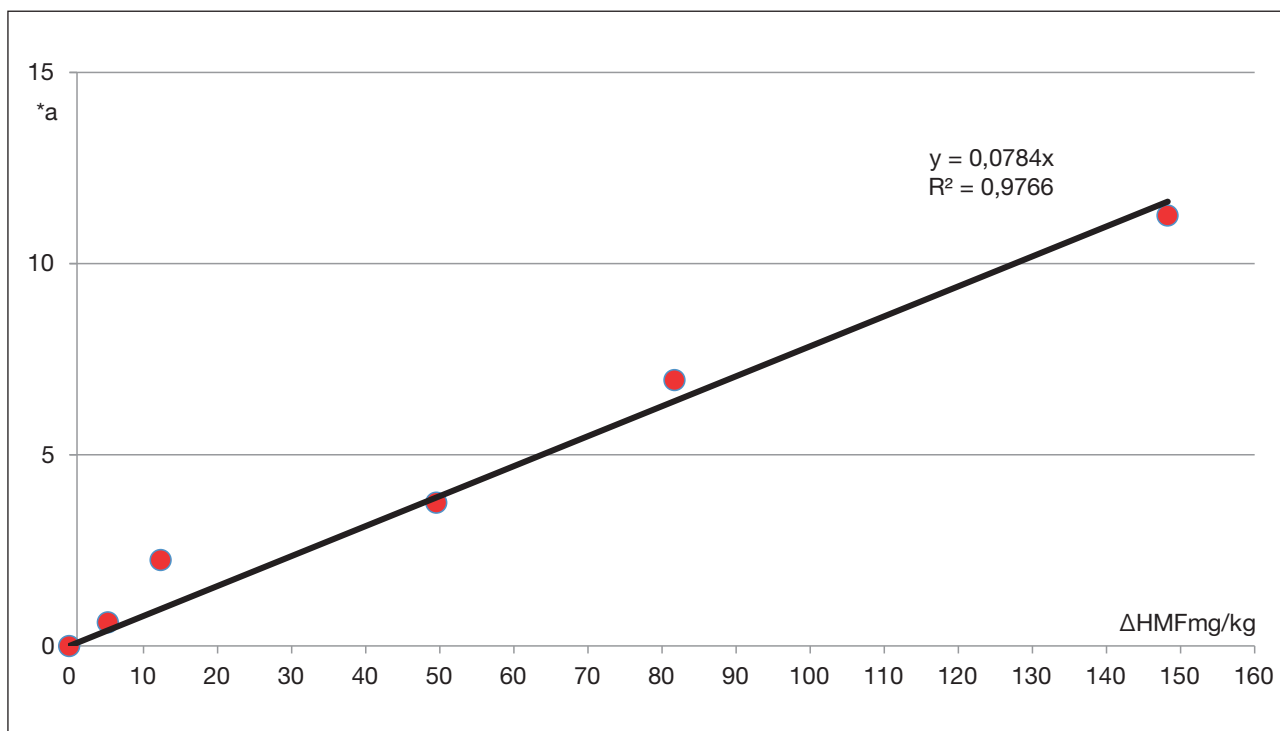
It means that the saturation with red colour is probably in connection with the increase of HMF content. The explanation of this result can be the relationship between the processes being responsible for HMF formation and constituents of red colouration.



2. ábra: A 90 °C-on kezelt mézminták HMF tartalmának változása az E\*ab értékek függvényében  
Fig. 2. Change of HMF-content of honey sample, treated at 90 °C as a function of E\*ab value

Érdekes ugyanakkor, hogy ha a 90 °C-on kezelt méz-  
minták esetén a ΔHMF értékeinek függvényében ab-

rázoljuk a megfelelő Δa\* értékeket, egyenest kapunk  
(3. ábra).



3. ábra: A 90 °C-on kezelt méz minta a\* értékének változása a HMF tartalom növekedésének függvényében  
Fig. 3. Change of a\* value of honey sample, treated at 90 °C as a function of the increase of HMF-content

Ez azt jelenti, hogy a piros színnel való telítődés va-  
lőszínűleg szoros kapcsolatban van a HMF-tartalom  
növekedéssel, aminek oka vélhetőleg az, hogy a pi-

ros színhatásért felelős vegyületek kialakulása a HMF  
képződésével rokon folyamatokon keresztül történik.

#### 4.2. Relationship between diastase activity and colour characteristics

During heat treatment a saturation process concerning red and yellow colours was observed. The honey became darker shade of colour and its diastase activity has been decreased. This relation can be seen on **Figure 4** in case of honey samples treated at 75°C.

The inactivation of diastase enzyme in honey samples treated at 90°C is so fast that only two points could be depicted on the figure, therefore the curve fitting is not feasible. In generally, the smaller change of honey colour can be accompanied with the decrease of activity, while greater alteration may involve the complete loss of activity. However, considerable conclusion cannot be reached from colour alteration in relation to diastase activity. While after 5 hours of heat treatment at 75°C the decrease of enzyme activity is 2,5 and  $E'_{ab}$  is about 7, at 90°C after 2 hours treatment this decrease is three times greater and  $E'_{ab}$  is approximately the same as at lower temperature. Consequently, the decrease of activity is strongly temperature-dependent, while colour alteration is much less.

#### 4.3. Relationship between HMF content and diastase activity

In case of heat treatment and storage the increase of HMF content was followed by the reduction of diastase activity. Similarly to the alteration of other characteristics this change is more apparent at 90°C than at 75°C. The increase of HMF content was exceeded the decrease of diastase activity at higher temperature, while this tendency was not presented at 75°C: the alteration of these two parameters was of same character but of opposite direction. This result is depicted on **Figure 5** and **Figure 6**.

Similar alteration has been observed in honey samples stored at 10 and 30°C as in those treated at 75°C, that is the change of HMF content and diastase activity showed linear connection.

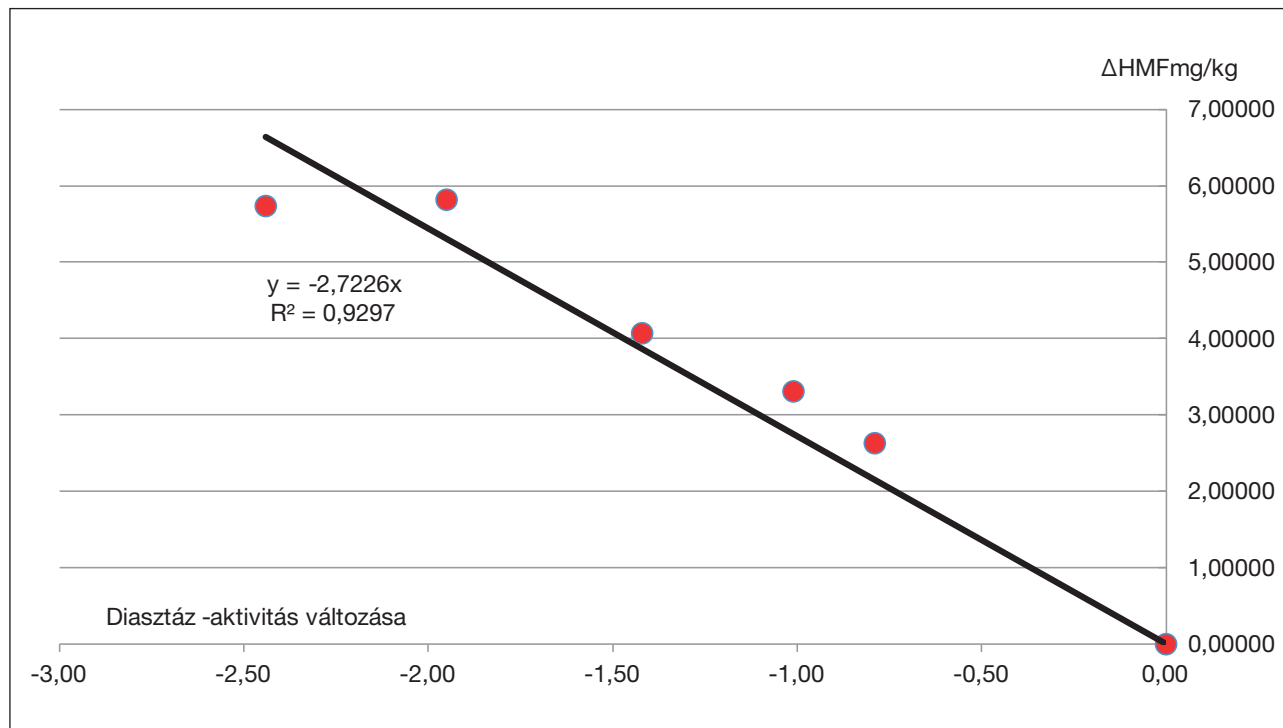


*A kép illusztráció / The picture is illustration*

#### 4.2. Színjellemző és diasztázaktivitás közötti összefüggés

Míg a hőkezelés alatt piros és sárga **színnel** való telítődési folyamat figyelhető meg a mézben, valamint

a méz sötétebb árnyalatú lesz, addig a **diasztázaktivitás** csökken. A 4. ábra ezen jellemzők közötti összefüggést szemlélteti a 75°C-os hőkezelést kapott mintáknál.

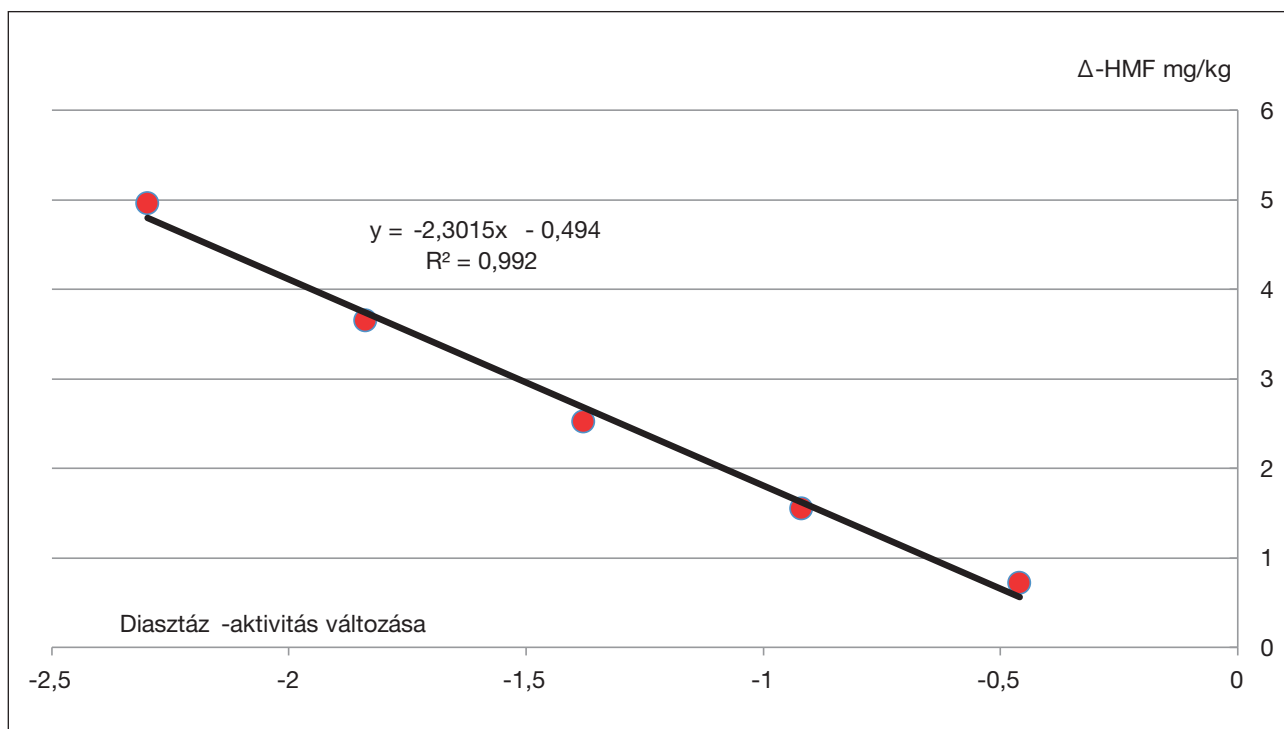


4. ábra: A 75 °C-on kezelt mézminta  $E'_{ab}$  értékének változása a statikus diasztáz aktivitás csökkenésének függvényében  
Fig. 4. Change of  $E'_{ab}$  value of honey sample, treated at 75 °C as a function of the decrease of the static diastase enzyme activity

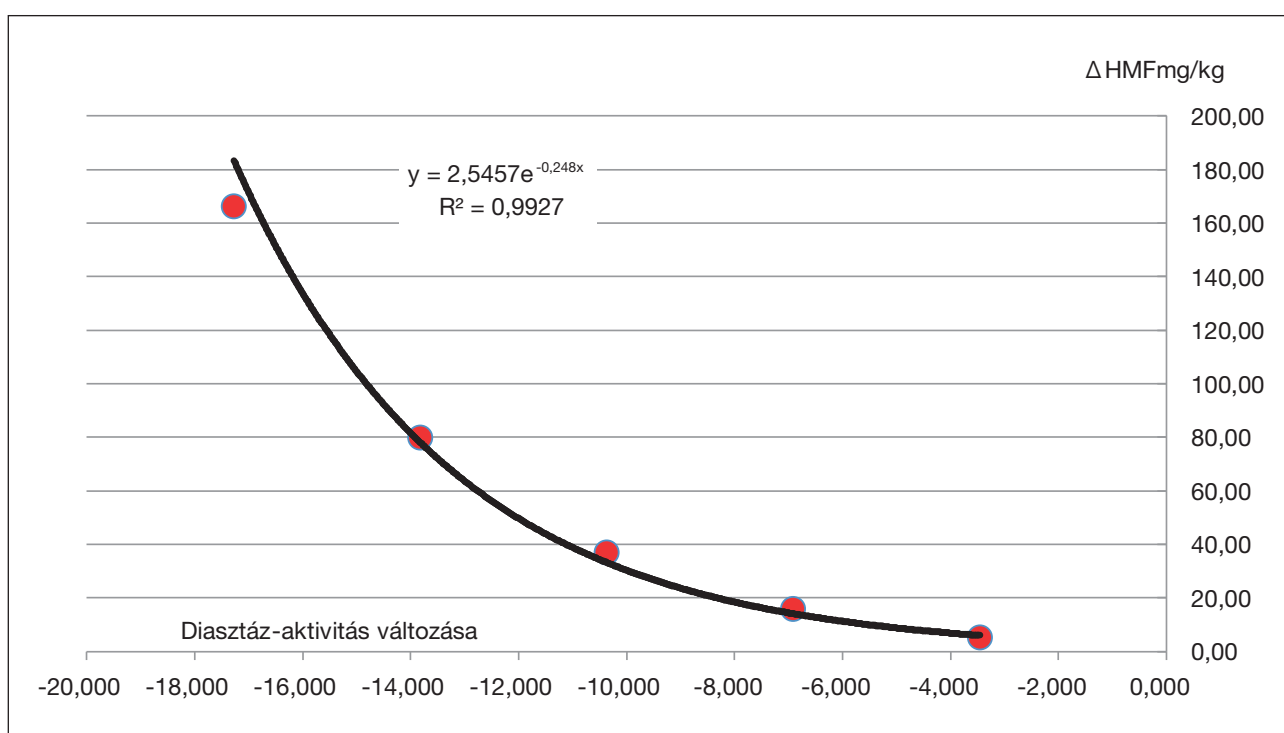
A 90°C-on kezelt minták esetében az enzim inaktívulódása olyan gyors, hogy csak két pontot lehetne ábrázolni, amelyekre nem célszerű görbét illeszteni. Általánosságban elmondható, hogy a melegített mézek színének kisebb változása (azaz kismértékű sötétedése) a diasztázaktivitás csökkenésével, nagyobb változása pedig akár az aktivitás teljes elvesztésével járhat. Nem szabad ugyanakkor megszemélni következtetést levonni a színváltozásból a diasztázaktivitás változása vonatkozásában. Hiszen míg 75°C-on, 5 órán át kezelt mézminta diasztázaktivitás csökkenése hozzávetőleg 2,5-es érték, melyhez 7 körüli  $E'_{ab}$  érték tartozik, addig 90°C-on 2 órán át kezelt mézminta diasztázaktivitás csökkenése az előzőnél mintegy háromszor nagyobb, viszont  $E'_{ab}$  értéke hasonló, mint a 75°C-on, tehát az aktivitás csökkenés erősen hőmérsékletfüggő, míg a színváltozás ennél jóval kevésbé.

#### 4.3. HMF-tartalom és diasztáz aktivitás közötti összefüggés

Mind a hőkezelés, mind a tárolás esetében a HMF-tartalom növekedését a diasztázaktivitás csökkenése kíséri. A többi jellemző alakulásához hasonlóan ez a változás is szembetűnőbb 90°C-on, mint 75°C-on. A HMF-tartalom növekedése a 90°C-on kezelt minták esetében az idő előrehaladtával lényegesen meghaladja a diasztázaktivitás csökkenésének ütemét, míg 75°C-on ez a tendencia gyakorlatilag nem jelentkezik, a két paraméter változása hasonló jellegű, de természetesen ellentétes irányú. Ezt bizonyítja az **5. és 6. ábra** görbéinek lefutása is.



5. ábra: A 75 °C-on kezelt mézminták HMF tartalmának változása a diasztáz aktivitás változásának függvényében  
Fig. 5. Change of HMF-content of honey sample, treated at 75 °C as a function of change of diastase activity



6. ábra: A 90 °C-on kezelt méz minta HMF tartalmának változása a diasztáz aktivitás változásának függvényében  
Fig. 6. Change of HMF-content of honey sample, treated at 90 °C as a function of change of diastase activity

A 10 és 30°C-on tárolt minták esetében hasonló jellegű változást tapasztaltunk, mint a 75°C-on kezelt

mintánál, vagyis a HMF tartalom változás és a diasztáz aktivitás változás lineáris összefüggést mutatott.



**Irodalom/Reference**

[1] Ahmed J., Prabhu, S.T., Raghavan, G.S.V., Ngadi, M. (2007): Physico-chemical, Rheological, Calorimetric and Dielectrometric Behaviour of Selected Indian Honey. *J. Food Engineering*, 79(4), p. 1207-1213

[2] Amtmann, M. (2009): Különleges fajtamézek botanikai eredetének és illó komponenseinek összefüggése, Doktori értekezés, Budapesti Corvinus Egyetem, p. 131

[3] Amtmann, M., Csóka, M., Nemes, K., Korányi K. (2010): Az aranyvessző virág (*Solidago canadensis* L.) és méz illatkapcsolata. *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 56(2) p. 96-101

[4] Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2009): *Food Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition Heidelberg: Springer-Verlag, p. 1070

[5] Csóka M., Tolnay P., Szabó S. A. (2013): Hársmez HMF tartalmának változása hőkezelés hatására és a tárolás során, *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 59 (4) p. 157-162

[6] Csóka M., Tolnay P., Szabó S. A. (2014): Hársmez színjellemzőinek változása hőkezelés hatására, illetve a tárolás során, *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 60 (1) p. 45-49

[7] Csóka M., Tolnay P., Szabó S.A.: Hársmez diasztáz aktivitásának változása hőkezelés hatására ill. a tárolás során. *Élelmiszervizsgálati Közlemények* 60 (3) p. 271-277

[8] Czipa, N., Kovacs, B.(1994): Electrical Conductivity of Hungarian Honeys. XIth ICFP, Food Physics and Innovative Technologies, 10-12 June, 2014, Plovdiv, Bulgaria

[9] Földhazi, G.(1994): Analysis and Quantification of Carbohydrates in Honey Using HPLC. *J. Food Physics*, supplement p. 23-27

[10] Magyar Élelmiszerkönyv (Codex Alimentarius Hungaricus) 1-3-2001/110 számú előírása a mézről

[11] Országos Magyar Méhészeti Egyesület (OMME) Online – Az Országos Magyar Méhészeti Egyesület információs oldala - <http://www.omme.hu/> (Hozzáférés: 2014.június 30.)



*A kép illusztráció / The picture is illustration*