

A méz minősítéséhez és nyomonkövetéséhez szükséges vizsgálatok

Cziba Nikolett–Borbélyné Varga Mária–
Győri Zoltán

DE AMTC MTK Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási
és Mikrobiológiai Intézet
4032 Debrecen, Bősziroményi u. 138.
czipa@agr.unideb.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

1. táblázat

A méz ősidők óta szerepel élelmiszereink között. Kiváló étrendi és egészségre gyakorolt tulajdonságainak köszönhetően ma is jelentős szerepet játszik a táplálkozásban. Magyarországon évente körülbelül 25 000 tonna mézet állítanak elő. Ennek nagy részét, mintegy 80% -át exportáljuk a világ különböző országaiba. A magyar mézek kiváló minőségűek, és exportjuk növelheti a magyar méz iránti elismertséget, illetve keresletet. Az utóbbi években tapasztalható mézhamisítás nagy károkat okozhat a méztermelőknek és forgalmazóknak egyaránt. A mézhamisítás tényét nem egyszerű bizonyítani. A következőkben összefoglaljuk azokat a mérési módszereket, melyekkel a méz általános tulajdonságai mérhetők. Foglalkozunk továbbá azokkal a módszerekkel – mint például a szénhidrát-analízis, vagy szénizotóp-arány meghatározás –, melyekkel azonosíthatók a mézhez kevert mesterséges anyagok (pl.: kukoricaszirup, magas fruktóztartalmú kukoricaszirup), vagy amelyek arányának meghatározásával elbírálható egy adott minta eredetisége.

Kulcsszavak: méz, minőség, hamisítás

SUMMARY

Honey is our essential food since ancient times. Thanks to the excellent dietetic and medical features, it has an important function in our nourishment. In Hungary about 25 000 tons of honey are produced each year. Most of the produce, about 80% is exported to different countries of the world. Hungarian types of honey have excellent quality. Through exporting, the prestige and demand of hungarian honey can be increased. In recent years the adulteration of honey caused many damages to producers and traders. The adulteration of honey is not easy to prove. Thereinafter, we represent several methods, such as oligosaccharide analysis or $^{13}C/^{12}C$ isotopic ratio analysis, which can identify the artificial substances of honey (for example: corn syrup, high fructose corn syrup) or can help to determine the ratio by which original honey can be identified.

Keywords: honey, quality, adulteration

BEVEZETÉS

A méz definíciója az 1930. március 21-i rendelet (RGI. I, 101) szerint: „A méz az az édes anyag, amelyet a méhek termelnek azzal, hogy nektáredveket vagy más élő növényeken található édes nedveket is felvesznek, a saját testük anyagaival gyarapítják, testükben megváltoztatják, lépekben tárolják és érlelik.” Ennek alapján elmondható, hogy a méz a növények és a méhek terméke egyszerre (Lampeitl, 1997). Az 1. táblázat a méz átlagos összetételét mutatja be.

A méz átlagos összetétele, %

Alkotórész	Átlagos tartalom (%)	Határértékek (%)
Víz	17,2	13,4 - 22,9
Fruktóz	38,2	27,3 - 44,3
Glükóz	31,3	22,0 - 40,8
Szacharóz	1,3	0,3 - 7,6
Maltóz	7,3	2,7 - 16,0
Oligoszacharidok	1,5	0,1 - 8,5
Ásványi anyagok	0,2	0,02 - 1,03
Egyéb frakciók	3,1	0 - 13,2
Nitrogén	0,04	0 - 0,13

Frank, 2006

Table 1: Average composition of honey, %

Ingredien (1), Average content (2), Limit value (3), Water (4), Fructose (5), Glucose (6), Saccharose (7), Maltose (8), Oligo-saccharides (9), Mineral content (10), Otherfractions (11), Nitrogen (12)

A Magyar Élelmiszerkönyv 1–3–2001/110 számú előírása szerint: „A méz az *Apis mellifera* méhek által a növényi nektárból vagy élő növényi részek nedvéből, illetve növényi nedveket szívó rovarok által az élő növényi részek kiválasztott anyagából gyűjtött természetes édes anyag, amelyet a méhek begyűjtenek, saját anyagaik hozzáadásával átalakítanak, raktároznak, dehidrálnak és lépekben érlelnek”. A méz összetételére vonatkozó előírások között szerepel a cukortartalom, ezen belül a fruktóz, glükóz és szacharóz aránya, a különböző anyagok, mint például a szerves savak, enzimek, szilárd részecskék mennyisége, stb. Az emberi fogyasztásra szánt mézek nem tartalmazhatnak semmiféle adalékanyagot. Az utóbbi évek tapasztalatai azonban azt mutatják, hogy a gyakorlat sajnos nem így működik. Az Országos Magyar Méhészeti Egyesület (OMME) és az FVM 2007 márciusában vizsgálatot végeztetett 45 bolti forgalomból származó mézmintával. A vizsgálatok eredménye azt mutatta, hogy a 45 mintából 30 hamisított volt, ezért a termelők és a fogyasztók érdekében egyre nagyobb igény merül fel a nyomonkövetéssel és az eredetvizsgálattal kapcsolatban.

Mivel a méz igen összetett élelmiszer, az egyes összetevők együttesen járulnak hozzá a megfelelő minőség kialakulásához. Ide tartozik a fruktóz-glükóz mennyisége és egymáshoz viszonyított aránya, a szacharóz mennyisége, a nedvességtartalom, a vízben lévő oldhatatlan szilárdanyag-tartalom, az elektromos vezetőképeség, a savfok, a diasztázaktivitás, a HMF (hidroximetil-furfuro) – tartalom, a prolintartalom és a

hamutartalom. A pollenanalízist és a szénizotóp-arány meghatározását szintén alkalmazzák a hamisítás megállapításakor.

Az eredetvizsgálat mellett napjainkban egyre nagyobb szerepet kap a nyomkövethetőség kérdése. Itt elsősorban azoknak a tulajdonságoknak a vizsgálatára van szükség, melyek szoros összefüggésben vannak a botanikai és földrajzi eredettel, továbbá a talajminőséggel. Ezekre a tulajdonságokra a mézek pollentartalmából, elemtartalmából és aminosav-tartalmából tudunk következtetni. Az elkövetkező időkben az a célunk, hogy az említett vizsgálatokat minél több méz-minta esetében elvégezzünk, illetve megpróbáljunk kidolgozni olyan értékelési módszereket, melyek segítségével megállapítható a hamisítás ténye és megvalósítható a nyomkövetés is.

A MÉZ MINŐSÍTÉSEKOR HASZNÁLATOS PARAMÉTEREK

Nedvességtartalom, összes cukortartalom

A nektárban, valamint a mézharmatban lévő víz mennyisége 17–20%-ra csökken a mézzé való érlelés során. Ezt a méhek végzik el, mégpedig a környezeti hőmérsékletnél magasabb hőmérsékletű kaptárban. Itt a belső munkáméhek a társaik által összegyűjtött nektárból elpárologtatják a felesleges nedvességet a következő módon: A híg nektárt felszívják a szájukba, gyorsan mozgatják, majd lenyelik, és újra a szájukba nyomják. Ezt ismételtetik, mialatt a nektár mirigyváladékkal keveredik, majd elszállítják egy sejthez, melyben szétterítik. A nektár így nagy felületen érintkezik a levegővel és víztartalma folyamatosan csökken. A párával telt levegőt a méhek a szárnyuk rezegtetésével keltett légárammal távolítják el. A besűrűsített oldat higroszkópos anyag, mely a környezetből nedvességet képes felvenni. A méhek ezt megakadályozzák, mégpedig azzal, hogy a sejteket, melyekben az érett méz található viaszréteggel borítják be, mely réteg nem engedi át a levegőt. Az ehhez használt viaszt általában a méh termeli, vagy a már meglévő lépekből, illetve letöredezett viaszdarabokból veszi (Lampeitl, 1997). Egyes mézeknek nagyobb a vízfellevő képessége, például a pohánkaméz jóval több vizet képes felvenni, mint az akácméz (Örösi, 1989).

A Magyar Élelmiszerkönyv szerint a mézek nedvességtartalma általában legfeljebb 20% lehet. Hangaméz és sütő-főzőméz esetében ez az érték elérheti a 23%-ot, míg a hangafélékről gyűjtött sütő-főzőméz akár 25%-ban is tartalmazhat nedvességet. Alacsonyabb nedvességtartalom csak különleges időjárási körülmények között alakulhat ki.

Abban az esetben, ha magasabb a nedvességtartalom a megengedett értéknél, valószínűsíthető, hogy a túl nagy hordás miatt a méhek nem tudták a megfelelő nedvességtartalmat beállítani és a méhészek így pörgették ki a mézet. Ez a méz nem tekinthető teljes értékűnek, hiszen a beltartalmi értékei is gyengébbek, ezért ezeket éretlen mézeknek nevezzük. Fontos megemlíteni a méz sűrűségét is, mely 20%-os nedvességtartalom mellett 1,39–1,47g/cm³. A Magyarországon előállított mézek sűrűségében nincs jelentős eltérés.

A nedvességtartalom befolyásolja a méz eltartha-

tóságát, a 20%-nál magasabb nedvességtartalom a méz erjedését eredményezheti.

A nedvességtartalom mérésére refraktométert használunk. Az utóbbi években kereskedelmi forgalomban is hozzáférhetőek a kifejezetten mézvizsgálatokhoz kifejlesztett kézi refraktométerek, melyek segítségével nem csak a nedvességtartalom, hanem az összes cukortartalom (szárazanyag-tartalom) is egyszerűen mérhető.

Az egyszerű cukrok a legegyszerűbb szénhidrátok, más néven monoszacharidok. Ezek leggyakrabban hat szénatomot tartalmazó molekulák. Ide tartozik a glükóz (szőlőcukor) és a fruktóz (gyümölcscukor). Vizsgálataink szempontjából azonban a legnagyobb jelentősége a fruktóznak és glükóznak van. Tudjuk, hogy ezeknek az úgynevezett invert cukroknak a mennyisége folyamatosan nő a tárolás során, hiszen a mézben található invertáz enzim hatására a szacharóz folyamatosan bomlik le glükózzra és fruktózzra. A legnagyobb mennyiségben vannak jelen, azaz a vízdoldható résznek mintegy 65–80%-ában (Da Costa Leite et al., 2000).

Ennek ellenére ezeknek a cukroknak az aránya a mézben fajtaspecifikus tulajdonság, aminek köszönhetően az izocukor hozzáadásának ténye megállapítható.

Az oligoszacharidok glikozid típusú vegyületek, melyek képződése során egy monoszacharidnak a glikozidos hidroxilcsoportjához ugyanolyan, vagy másfajta monoszacharid kapcsolódik valamelyik hidroxilcsoportjával, vízkilépés mellett (diszacharid). Ennek megfelelően a kapcsolódások tovább folytatódhatnak, melynek eredményeként tri-, tetra-, penta- és hexaszacharidok képződhetnek. A szakirodalom szerint a méz oligoszacharid tartalma jellemző a gyűjtés helyére, így mennyiségükből a mézek eredetére lehet következtetni.

A Magyar Élelmiszerkönyv szerint a virágmézek fruktóz és glükóz tartalmának minimum 60g/100g-ot kell elérni, míg ez az érték az édesharmat méz, illetve az édesharmat méz és virágmézek keverékei esetében legalább 45g/100g kell legyen.

Az átlagos szacharóz tartalma a méznek nem lehet magasabb, mint 5g/100g, azonban az akác, a lucerna, a banks-cserje, a baltavirág, a vöröslő eukaliptusz, a hócserje és a citrusfélék esetében a szacharóz-tartalom elérheti a 10g/100g-os értéket is, míg a levendula és borágómézek esetében ez az érték felmehet egészen 15g/100g-ig.

Számunkra a diszacharidok közé tartozó szacharóz-nak van jelentősége. Amennyiben értéke az előírtól magasabb, az már hamisításra enged következtetni, hiszen természetes körülmények között ennél magasabb nem lehet. Azokban az években viszont, amikor a méhek a nagy hordás miatt nem tudnak elegendő időt fordítani a nektár érlelésére, kevesebb enzimet adnak a nektárhoz, melynek következménye, hogy a szacharóz lassabban bomlik le, így a tartalma is magasabb lesz a mézben a megengedett értéknél. Kis hordás esetén pedig pontosan ennek az ellenkezője játszódik le (Lampeitl, 1997).

A cukrok azonosítása

A hetvenes években Siddiqui izolált és azonosított 10-féle diszacharidot. A kromatográfiás technológiának köszönhetően lehetőség nyílt több diszacharid

meghatározására. A gázkromatográfiás vizsgálatot Mateo és munkatársai (1987) fejlesztették ki, lehetővé téve ezzel a magasabb számú cukroknak az azonosítását. Ezt a módszert fejlesztette tovább Gomez Barez et al. (1999), és így már 11 diszacharidot tudtak azonosítani. A gázkromatográf és a tömegspektrométer összekapcsolásával (GC-MS) lehetőség nyílt számos fontos tulajdonság meghatározására, főleg amikor TMS-oximes-eket használtak, mint származékokat. Azonban a standardok hiánya (pl. fruktozidok) problémát jelentett. Napjainkban már 15 diszacharid azonosítható a mézben a GC-MS segítségével, beleértve minden α -és β – glükózil-glükózt és α – glükózil-fruktózt (Ruiz-Matute et al., 2007).

A cukorösszetétel meghatározásához használható a HPLC, a nagy teljesítményű folyadékkromatográfia módszere is. Az ioncserélő oszlopon történő elválasztás kitűnően alkalmas nem csak a méz cukorprofiljának meghatározására, de a mézhez adott különböző mesterséges édesítőszer kimutatására is (Morales et al., 2007). A gyakorlatban legelterjedtebb az amino-oszlopon történő elválasztás, refraktív index detektor alkalmazásával.

A dolgozó méhek szacharózzal történő etetése

Nagyon fontos kérdés az, hogy a méhek szacharózzal való etetése hamisításnak számít-e? Törökországban méhkolóniákkal végeztek el egy erre vonatkozó kísérletet. Tiszta mézet, kontrol mézet és olyan mézet használtak fel a vizsgálataikhoz, mely olyan méhektől származott, melyekkel szacharóz-szirupot etettek. A kontrolcsoportnak március és április hónapokban 16 kg 1:1,5 arányú víz-cukor keveréket adtak. Az etetett méhkolóniák esetében június és július hónapokban 100 kg szacharóz-szirupot adtak, mely 1:1,5 arányban tartalmazott vizet és cukrot.

A vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy a szacharóz-tartalma a sziruppal etetett méhek által termelt méznek és a tiszta méznek csak kis mértékben tér el egymástól. Míg a sziruppal etetett méhek által termelt méz szacharóz-tartalma 4,75g/100g, addig a tiszta virágmézé 4,29g/100g volt. Ezzel együtt az invertcukor tartalom is csak kis mértékben változott, mert a sziruppal etetett méhek által termelt mézek esetében 73,62g/100g, míg tiszta mézek esetében 71,45g/100g volt az értéke. (Guler et al., 2007)

A Magyar Élelmiszerkönyv, és egyéb előírások alapján a szacharóz-tartalom nem lehet magasabb, mint 5%. Az eredményekből kitűnik, hogy a sziruppal etetett mézek által előállított méz szacharóz-tartalma nem haladja meg az 5%-ot. Ez azzal magyarázható, hogy a méhek által elfogyasztott szacharóz a garatmirigyükben termelődő invertáz enzim hatására lebomlik glükózzá és fruktózzá (Crane, 1979). Ezek a dolgozó méhek közel a teljes szacharóz-mennyiséget átalakítják glükózzá és fruktózzá (kb. 95%-ot).

Ebből látszik tehát, hogy a szacharózzal etetett méhek által termelt mézeket szacharóz tartalmuk alapján nem lehet megkülönböztetni, mint arra Bogdanov et al. (2005) már felhívták a figyelmet.

Ebben a tanulmányban feltárták a szacharóz-tartalom és a savassági értékek közötti negatív korrelációt is. Amikor nő a szacharóz-tartalom, akkor a savassági

értékek csökkenek. Ez alapján elmondható, hogy a tiszta és kontroll mézmintáknak magasabb a savtartalma, mint a szacharózzal etetett méhek által termelt mézeké.

Enzimek

A mézben található enzimeknek igen fontos szerepük van. Az invertáz (szacharáz) a legfontosabb, amely a szacharózt bontja glükózzá és fruktózzá. A diasztáz a keményítőt dextrinné és cukrokká hidrolizálja. A glükóz-oxidáz a glükózt alakítja át glükonolaktonná. A kataláz vízzé és oxigénné alakítja a peroxidokat. A foszfátáz a szerves foszfátokat szerves foszfátokká alakítja. A proteáz, peptidáz a fehérjéket és a polipeptideket kisebb molekulatömegű egységekre bontja, és az észterázok a különböző vegyületek észterkötéseit bontják (Frank, 2006).

Már közvetlenül a nektár összegyűjtése után megindul egy lebontó folyamat az invertáz enzim hatására. Ezt az enzimet, mely a méhek testében termelődik, a méhek adják hozzá a nektárhoz, miközben visszafelé repülnek a kaptárba. Ez az enzim anélkül bontja le a szacharózt, hogy ő maga átalakulna. A többi enzimet a sejtek közti áthordások során adják az érlelődő nektárhoz (Lampeitl, 1997).

Az enzimek működésének három szakasza van:

1. Kezdetben a raktározott mézben is bontják a szacharózt, amit fruktózzá és glükózzá invertálnak.
2. Később ezekből új, bonyolultabb cukrokat kezdenek készíteni, tehát fogy a fruktóz és glükóz, de a kettő közül a glükóz mennyisége csökken nagyobb mértékben.
3. Végül gyengül az enzim ereje és megszűnik a tevékenységük.

Az enzimek működéséhez megfelelő hőmérséklet szükséges, hidegben hatástalanok, nagy melegben gátlódik a tevékenységük, majd meg is szűnik (Örösi, 1989).

A két legjelentősebb enzim az invertáz és a diasztáz, mindkettő a méh garatmirigy-váladékából kerül a mézbe.

Az invertáz enzim nagyon érzékeny a hőre, és az erősen ingadozó hőmérséklet hatására csökken az aktivitása. Ennek az enzimnek a hatására a természetes méz szacharóz tartalma bizonyos idő alatt minimálisra csökkenhet. Kivételt képeznek ez alól azok a mézek, melyek répacukor-tartalma eleve magas, bár ebben az esetben is csökkenti némileg az enzim a mennyiségét. Az enzim aktivitását (mennyiségét) különböző tényezők befolyásolják. Mértékéből következtetni lehet az esetleges hőkezelésre, és mivel enzimek csak a méhek szervezetéből juthatnak a mézbe, utal a hamisításra is.

A diasztáz, vagy más néven amiláz, egy enzim, mely a mézben lévő keményítőt bontja le. Ezt az enzimet a méhek termelik, és a garatmirigy-váladékkal kerül a mézbe. Egyes mézek diasztázaktivitása eltérő lehet, mely annak köszönhető, hogy vannak olyan mézelő növények, melyek nektárjában magasabb a szárazanyag-tartalom, így a méheknek kevesebb időt kell a szárításra vesztegetniük, melynek hatására kevesebb enzim jut a garatmirigyből a mézbe (Lampeitl, 1997).

A diasztáz-aktivitás értékét a Schade-skála alapján határozzák meg. Ennek alapján a sütő-főző mézek ki-

vételével az általános diasztázaktivitása a mézeknek legalább 8. Kis természetes enzimetartalmú mézek esetében, mint például a citrusméz, ez az érték minimum 3 (abban az esetben, ha a HMF-tartalom kevesebb, mint 15 mg/kg).

A diasztáz-aktivitásra jelentős hatással van a melegetés és a hosszú ideig tartó tárolás, mely jelentősen csökkenti az értékét. A diasztáz szám megállapításával tehát fényt deríthetünk a felmelegített mézekre.

Ennek a mutatónak a meghatározására használható a Schade-White-Hadorn-féle módszer, melyet a MSZ 6943/6-81. is alkalmaz. Emellett használható az úgynevezett Phadebas teszt is, melyet Rick és munkatársai később módosítottak (Tosi et al., 2007).

Savtartalom

A szerves savak erősen befolyásolják a méz ízét. Sok esetben már a nektárban is jelen vannak, és az érlelés folyamán mennyiségük megnő. A mézben található szerves savak a következők: glükonsav, ecetsav, vajsav, citromsav, hangyasav, fumársav, ketoglutársav, tejsav, almasav, oxálsav, piroglutaminsav, változó mennyiségben. A legjelentősebb és legnagyobb mennyiségben jelen lévő glükonsav az enzimek tevékenysége során képződik. Az édesharmat mézek nagyobb mennyiségben tartalmaznak szerves savakat, mint a virágeredetű mézek (Frank, 2006). A méz ízén a savtartalom csak kevésbé érezhető, melynek az az oka, hogy a savas ízt az ásványi anyagok, a fehérjék és az aminosavak letompítják, pufferelek. Emiatt bonyolult a méz savtartalmának mérése. Érdekes, hogy bár az édesharmat mézeknek magasabb a savtartalma, ez nem jár együtt alacsonyabb pH-értékkel, sőt, a semleges értékhez áll közelebb, melynek oka, hogy ezekben a mézekben jobban érvényesül a pufferhatás.

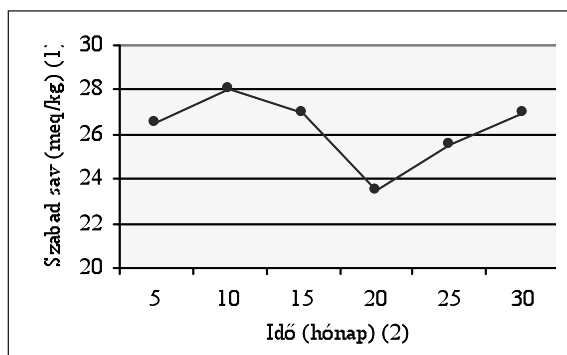
A savasság kedvezőtlen körülményeket teremt egyes baktériumtörzsek számára, megóvva ezzel a mézet a romlástól. Továbbá a savas környezet megteremti az enzimek működéséhez szükséges feltételeket is (Frank, 2006).

A méz tulajdonságainak vizsgálatok a szabad sav az egyik legfontosabb paraméter. Az Európai Tanács direktívája és a Magyar Élelmiszerkönyv szerint ennek a paraméternek az értéke általában nem lehet magasabb 50 meq/kg értéknél, kivéve a sütő-főző mézek esetében, melyeknél ez az érték elérheti a 80 meq/kg-os értéket is. Számos szakirodalom leírta már, hogy a szabad sav mennyisége nő az idő előrehaladtával, valamint a fermentáció alatt, mert a mézben lévő cukrok és alkoholok savakká alakulnak át a méz érése során (Bath és Singh, 2000). A laktonok mennyiségének meghatározása azért fontos, mert a hidrolízisük növeli a szabad sav mennyiségét (White et al., 1958). A szabad sav és a laktonok együttesen adják az összes sav mennyiségét a mézben.

Egy Spanyolországban végzett kísérlet során azt tapasztalták, hogy a szabad sav mennyisége a tárolás során, az első 15 hónapban jelentéktelen mértékben növekedett, majd a 15–20. hónapban csökkent, aztán újra növekedni kezdett, amely növekedés állandósult a vizsgálat végéig (1. ábra). Körülbelül ugyanez a helyzet a laktonsavasság vizsgálatánál is, de a 20. hónap után nem nőtt, hanem folyamatosan csökkent a

mennyisége (2. ábra). A 3. ábra az összesavasságot mutatja be.

1. ábra: A szabad sav változása

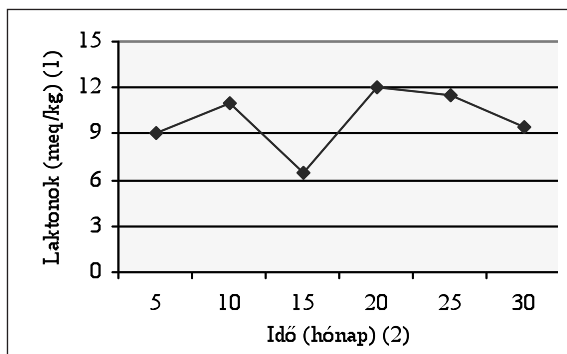


Cavia et al., 2007

Figure 1: Evolution of free acid

Free acid (meq/kg) (1), Time (month) (2)

2. ábra: A laktonok változása

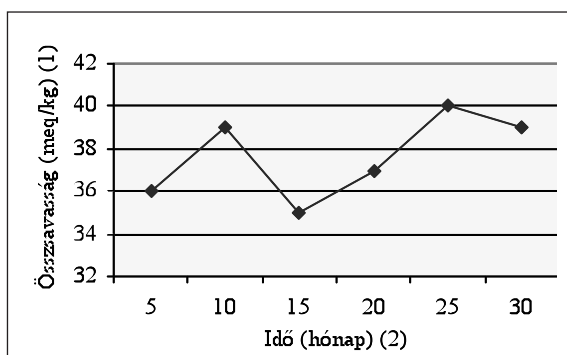


Cavia et al., 2007

Figure 2: Evolution of lactones

Lactones (meq/kg) (1), Time (month) (2)

3. ábra: Az összesavasság változása



Cavia et al., 2007

Figure 3: Evolution of total acidity

Total acidity (meq/kg) (1), Time (month) (2)

A savakkal, illetve a savassággal (szabad, lakton, teljes) igen keveset foglalkozik a szakirodalom. Cavia és munkatársai véleménye szerint a szabad savak és a laktonok közötti kapcsolatot behatóbban kellene tanul-

mányozni, mert ennek a tulajdonságnak a meghatározásával lehetőség nyílik előre megjósolni a méz öregedési folyamatait, és az annak következtében végbemenő változásokat (Cavia et al., 2007).

Nitrogén, fehérje, aminosav

A mézek nitrogén-tartalma nagyon alacsony és változó. Átlagban körülbelül 40mg nitrogén található 100g mézben (0,04%) (White, 1978). A nitrogéntartalom alkalmas arra, hogy leleplezze, ha szénhidrátokat adtak a mézhez, ugyanis ebben az esetben csökken a mennyisége. Elke Anklam (1998) vizsgálata szerint ebben az esetben a mennyisége 0,01% alá csökken.

A méz természetes alapanyaga nem tartalmaz fehérjét. A fehérjék az érlelés során a méhet mirigyváladékából és a mézbe kerülő egyéb anyagokból, például virágporból származnak. Az átlagos fehérjetartalom 1–1,5% körül van, de az édesharmat mézek esetében ez az érték elérheti a 3%-ot is.

A szabad aminosavak közül a prolin található meg legnagyobb mennyiségben, amely az összes aminosav-tartalom 55–80%-át jelenti (White, 1978; Anklam, 1998). A HPLC módszerrel megállapítható a teljes prolin, leucin és fenilalanin mennyiség és ezeknek az enantiometrikus arányai, a különböző eredetű mézminták esetében (Pawlowska és Armstrong, 1994). Számos tudós szerint az aminosavak enantiometrikus aránya alkalmas a tárolási hatások, a kor és az alkalmazott kezelési technológia tesztelésére. Egy vizsgálat szerint egyes méztípusokban, azokra jellemző aminosavak találhatóak meg, mint az arginin, a cisztin és a triptofán. Nagyon sok esetben az aminosav-profil eltérő az egyes mézek esetében. Valószínűleg az aminosav-profil alkalmasabb a növényi és a geológiai eredet, mint a fehérje összetétel meghatározására (Anklam, 1998).

A prolin mennyisége a tárolás előrehaladtával folyamatosan bomlik le. A prolintartalom a mézelő virág fajtájától is függ, és nem szabad elfelejteni, hogy a dolgozó méhek is adnak bizonyos mennyiségű prolint a mézhez. A prolin mennyisége a mézben jelzi a méz érettségét, és kapcsolatban van a szacharóz- és glükóz-oxidáz aktivitásával (Hermosín et al., 2003).

Oddo et al. (2004) valamint Piazza és Oddo (2004) 6719 db, Európa legkülönbözőbb területeiről származó mézmintát vizsgáltak meg, és megállapították, hogy a minták prolin-tartalma 22,2 mg/100g (akácmez) és 95,6 mg/100g (kakukkfű) változott. A prolin a második legjelentősebb minőségi paramétere a méznek, melynek minimális értékét a Codex Alimentarius 18 mg prolin/100g mézben határozta meg. Magyarországon is ez az érték van érvényben. A vizsgálatok folyamatosan arra mutatnak rá, hogy a mézekre jóval magasabb prolintartalom jellemző, ezért (a magyar gazdák szerint is) szükség van ennek az értékhatárnak a megemelésére. Mérése történhet a már említett kromatográfiai módszerek egyikével, de a gyakorlatban elterjedt az egyszerű és gyors és költségkímélő spektrofotometriás módszer is.

Hamutartalom

A hamu alkotórészeinél az olyan ásványi anyagokat kell megemlíteni, mint a kálium, nátrium, kalcium,

magnézium, kloridok, szulfátok, foszfátok, stb. (Lampeitl és Franz, 1997). Ezek az anyagok növényi nedvekkel jutnak a mézbe. Minden méznek más az ásványianyag-tartalma. Általánosságban elmondható, hogy a mézharmatmézeknél ez az érték magasabb, mint a virágmézeknél. A virágmézek általában 100 mg/kg mennyiségben tartalmazzak ásványi anyagot, viszont a mézharmatmézeknél ez elérheti a 400–500 mg/kg-os értéket is (Frank, 2006).

Elektromos vezetőképesség

A vezetőképesség a mézminták elemtartalmával hozható összefüggésbe, de mértékét befolyásolja a szerves sav, fehérje és cukoralkoholok mennyisége is. A mézminták esetleges hamisításának vizsgálatakor a második legjelentősebb paraméter a prolin után. A Magyar Élelmiszerkönyv szerint az elektromos vezetőképesség értéke tiszta mézek esetében legfeljebb 0,8 mS/cm. Ez alól kivétel az édesharmatméz, a szelídgesztenyeméz, és ezek keverékei, melyeknek legalább 0,8 mS/cm kell, hogy legyen az elektromos vezetőképességük (kivétel a szamócacserje, erika, eukaliptusz, hárs, csarab, tea-mirtusz és hangamirtusz).

A méz elektromos vezetőképessége szoros korrelációban van a kálium-tartalommal ($r=0,754$). Amennyiben nő a méz kálium-tartalma, akkor az elektromos vezetőképessége is nő. A kálium-tartalom atomabszorpció spektrofotométerrel mérhető (Guler et al., 2007).

Amikor a dolgozó méhekkel a nyári időszakban szacharóz szirupot etettek, a mézben az elektromos vezetőképesség csak nagyon kis mértékben csökkent, amely akár az eltérő botanikai eredetnek is köszönhető.

HMF-tartalom

A hidrox-metil-furfurol (HMF) egy ciklikus aldehid, amely a monoszacharidok sav hatására történő lebomlásakor keletkezik, és természetes módon minden olyan termékben képződik, ahol víz és monoszacharidok savas közegben egyidejűleg jelen vannak. Ugyanez a vegyület keletkezik a jól ismert Maillard reakció eredményeként (szabad aminosoportot tartalmazó szénhidrogének kondenzációs terméke). A mézekben mindkét módon képződhet, értéke alacsony a friss termékben, és igen magas lehet szakszerűtlen tárolás, melegítés, és invert-sziruppal történő hamisítás esetén.

A Magyar Élelmiszerkönyv szerint ez az érték a sütő-főző mézeket kivéve maximum 40 mg/kg lehet. Azoknak a mézeknek, melyek alacsony enzimaktivitással rendelkeznek és a diasztázaktivitásuk a Schade-skála szerint legalább 3, maximum 15 mg/kg mennyiségben tartalmazhatnak HMF-t. A bizonyítottan trópusi eredetű mézeknél, és keverékeiknél ez az érték maximum 80 mg/kg lehet.

Meghatározására alkalmazható az HPLC-RP (fordított fázisú nagynyomású folyadék-kromatográfia) módszere (Turhan et al., 2007). A mézek kémiai és fizikai vizsgálatával foglalkozó Magyar Szabvány (MSZ 6943/5-1989) egyszerűen kivitelezhető spektrofotometriás vizsgálati módszert ajánl a mérésére.

A $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány meghatározása

Hagyományos laboratóriumi módszerekkel a szénizotóp-arány meghatározása nagyon bonyolult. Az izocukorral hamisított mézek felismeréséhez mégis az egyik legfontosabb, nagy bizonyító erővel bíró mutató a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány ($\delta\%$) meghatározása

Az eljárás folyamán a stabil szénizotóp arányt határozzák meg egyrészt magára a mézre vonatkozóan, másrészt a mézben található fehérjére vonatkozóan. Az eljárás elve a következő: A méhek által gyűjtött pollenek elsősorban olyan növényekről származnak, melyek a C3-as ciklus (Calvin-Benson ciklus) szerint fotoszintetizálnak. A ciklusban keletkező szénizotóp-arány értéke $-21,96\%$ -tól $-30,47\%$ -ig terjed. Ebbe a csoportba tartoznak a mézelő növények, illetve a cukorrépa is.

Ezzel szemben a C4-es ciklus (Hatch-Slack) szerint fotoszintetizáló növények csoportját azok a virágos növények alkotják, melyeket izocukor-előállításra használnak fel. Ide tartozik a kukorica és a cukornád. Ebben a ciklusban a szénizotóp-arány $-11,82\%$ -tól $-19,00\%$ -ig terjed (Egy francia vizsgálat szerint ez az érték $-8,00\%$ és $-20,00\%$ között mozog.) (Padovan et al., 2002; Cotte et al., 2006).

A C4-es növényeknek magasabb a ^{13}C -aránya, mint a C3-as növényekben. Amikor ez az érték ($\delta^{13}\text{C}$) a mézben alacsonyabb, mint $-23,5\%$ ($-21,7\%$ és $-23,5\%$ közötti) az gyanakvásra ad okot (Anklam, 1998).

Abban az esetben, ha a hozzáadott izocukor mennyisége kevesebb, mint 13% , nem alkalmazhatunk a hamisítás megállapítására HPLC-t. Ennél az úgynevezett stabil szénizotóp-arány analízis (SCIRA) sokkal megbízhatóbb eredményeket ad, de ez a módszer sem elég érzékeny, mert a $-23,5\%$ -nél negatívabb $\delta\%$ értékeket nem képes azonosítani. (Padovan et al., 2002; Cotte et al., 2006)

Egy másik módszer a belső standard izotóparány analízis (ISCIRA) és a GC/MS-ISCIRA, mely képes a nagyon alacsony százaléku hamisítás megállapítására is. Ennek segítségével meghatározható a mézben lévő cukroknak és azok fehérjéinek a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparánya, melyből kiszámítható a hamisítás, százalékban kifejezve, a következő összefüggés segítségével:

$$\text{Hamisítási } \% = \left[\frac{(\delta\%_{\text{fehérje}} - \delta\%_{\text{méz}})}{(\delta\%_{\text{fehérje}} - \delta\%_{\text{édesítő}})} \right] \times 100.$$

A Braziliában (São Paulo-i Orvosi Egyetem) végzett vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a nádcukorból származó izotóparány $-11,33\%$ és $-11,78\%$ között van, míg ez az érték magas fruktóztartalmú kukoricaszirup esetében $-9,72\%$ és $-9,78\%$ között van (Padovan et al., 2003).

A $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány ($\delta^{13}\text{C}$) a mézben és annak fehérjéiben nem térhet el 1% -nél nagyobb mértékben a δ -hoz képest. Ez az 1% -nyi eltérés megfelel 7% -nyi nád-, vagy cukorszirup hozzáadásának a mézhez.

Magyarországon a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében a következő összefüggést alkalmazzák, mellyel meghatározható a hozzáadott izocukor mennyisége:

$$\text{Hamisítási } \% = \left\{ \frac{[\delta^{13}\text{C}_{\text{fehérje}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{méz}}]}{[\delta^{13}\text{C}_{\text{fehérje}} - (-9,7)]} \right\} \times 100.$$

Ennek alapja a következő: az izocukor nem tartalmaz fehérjét, mivel a kukoricaszemből eltávolítják a fehérjetartalmú csírákat, így az nem képes megváltoztatni a méz fehérjetartalmának izotóparányát. Amikor összehasonlítjuk a méz fehérjefrakciójának szénizotóp-arányát a teljes méz szénizotóp arányával, megkapjuk a mézben lévő izocukor mennyiségét. Amennyiben a teljes mézminta stabil szénizotóp arányának és a mézből kivont fehérje stabil szénizotóp arányának különbsége ($\delta^{13}\text{C}_{\text{protein}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{teljes méz}}$) a nemzetközileg elfogadott $-0,8$ -as értéket meghaladja, a mézet hamisítottnak tekintjük.

Fontos tudni azt, hogy ez a módszer nem alkalmas arra, hogy a méhek szacharózzal történő etetését kimutassuk. Ennek oka az, hogy a szacharóz C3-as ciklus szerint fotoszintetizáló növényből származik.

Pollen analízis

A mézben található alakos elemek közül a virágnak van nagy jelentősége, mert mennyisége és minősége meghatározza a méz jellegét. A virágokról gyűjtött mézekben megtalálható a méhek által felkeresett valamennyi virágból származó virágpór is, ami a rovar testére tapad és ezáltal bekerül a kaptárba. Mivel a növények nektár- és virágportermelése igen eltérő, megkülönböztetünk:

- bőséges nektárt, de kevés virágpórt adó növényeket (pl.: akác, levendula, hárs)
- bőséges nektárt és nagy mennyiségű virágpórt adó növényeket
- kevés nektárt de sok virágpórt adó növényeket (pl.: gesztenye és nefelejcs)
- kevés nektárt és kevés virágpórt adó növényeket.

A fajtajelleg meghatározására kiválóan alkalmas a méz virágpórtartalmának vizsgálata. A fajtajelleg meghatározásához egy adott növény virágpórából a szabványban meghatározott mennyiségnek (%) kell lennie a mézben. Abban az esetben, ha a szélporozta növények virágpóra jelentősebb mennyiségben van jelen, akkor azokat figyelmen kívül kell hagyni a vizsgálat során, feltéve, hogy a virágpór összes mennyisége megfelel az elfogadott természetes pollentartalomnak. Egy adott méz pollentartalma több tényezőtől függ:

- a méhlegelő nektár-pollen aránya szerinti virágpórtartalomtól,
- a felhasznált lép állapotától, (előzőleg milyen méz volt benne),
- a méhészkedési technikától (fedelezés, pergetés, tárolóedények, higiénia, tisztaság).

A fajtaméz tisztaságának biztosítására célszerű üres, vagy tökéletesen kipergetett lépeket biztosítani.

A pollen-összetétel a fajtajellegén kívül egyéb információt is nyújt a méz tulajdonságairól (például a kristályosodásról). Az édesharmatmézek pollentartalma nagyon alacsony, a teljesen tiszta édesharmatmézekben pedig elhanyagolható a mennyisége.

Hagyományosan a méz virágeredetének megállapítására a mézben jelenlévő pollenek elemzését használják, bár nagyon megerőltető és számos esetben korlátozott a használata. A módszer a pollenek mikroszkópos azonosításán alapszik. A különböző pollentípusok megtalálhatók a szakirodalomban (pl.: D'Albore and Oddo, 1978; Moore and Webb, 1978; Sawyer, 1988).

Jóllehet ezekkel a módszerekkel kapcsolatban számos probléma merült fel: a különböző növényfajták különböző arányban termelnek pollent, a pollenmennyiség évszokról-évszakra változhat, a nektárhozam különbözhet a nő- és hímivarú virágokban, a pollen szűrődhet a méhek méztömlőjében (zsák) (Maurizio, 1975), a pollen nagy részét a méhek olyan növényekről gyűjthetik be, amelyek nem mézforrások, stb. A citrusfélék mézeinek esetében a pollenanalízis kevésbé használható, mint számos más virágeredetű méz esetében, mert a pollenmennyiségük általában kicsi és nagyon változatos (Serra Bonvehi et al., 1987).

A méz soha nem származhat egy botanikai forrásból. Sok fajtaméz esetében fennáll az a probléma, hogy a nektártermelés ideje alatt a növényekből nem kerül kellő mennyiségű virágpór a mézbe. Általában, a pollentartalom alapján akkor hívják a mézet fajtaméznek, ha legalább 45%-ban tartalmazza az adott pollent

(Maurizio, 1975). Ez a százalékos érték nem érvényes, amikor a virágforrás nektárja magasabb vagy alacsonyabb mennyiségű polenszemcsét tartalmaz, mint az átlag. Például a gesztenyeméz legalább 90%-nyi pollen igényel a gesztenyétől (Castanea), de a citrusfélék esetében elegendő 10% pollen a citrustól.

A pollenanalízis használható a virág azonosítására és számos esetben a méz geológiai eredetének megállapítására is (Anklam, 1998).

A témával foglalkozó publikációk alapján elmondható, hogy a minősítésre használt módszerek egyike sem alkalmas önállóan annak eldöntésére, hogy az adott mézminta hamisított-e. Jelenlegi ismereteink alapján az látszik megfelelő megoldásnak, ha nagyszámú vizsgálati eredmény birtokában, egyes komponensek mennyiségének arányait használva az adatok statisztikai értékelésével szűrjük ki a manipulált mézeket.

IRODALOM

- Anklam, E. (1998): A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry* 63, (1998) 549–562.
- Bath, P. K.–Singh, N. (2000): A research note chemical changes in *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey during storage *Journal of food quality*, 23. 443–451.
- Bogdanov, S.–Lullmann, C.–Martin, P.–Russmann, H.–Vorwohl, G., et al. (2005): Honey quality and international regulatory standards (Review by the International Honey Commission). *Apiservices. Virtual Beekeeping Gallery*.
- Cavia, M.–Fernández-Muñoz, M. A.–Alonso-Torre, S. R.–Huidobro, J. F.–Sancho, M. T. (2007): Evolution of acidity of honeys from continental climates: Influence of induced granulation. *Food Chemistry* 100 (2007), 1728–1733.
- Cotte, J. F.–Casabianca, H.–Lhéritier, J.–Perrucchiotti, C.–Sanglar, C.–Waton, H.–Grenier-Loustalot, M. F. (2006): Study and validity of ¹³C stable carbon isotopic ratio analysis by mass spectrometry and 2H site-specific natural isotopic fractionation by nuclear magnetic resonance isotopic measurements to characterize and control the authenticity of honey. *Analytica Chimica Acta* 582 (2007), 125–136.
- Crane, E. (1979): *Honey: A comprehensive survey*. London: Heinemann, International Bee Research Association (IBRA).
- Da Costa Leite, J. M.–Trugo, L. C.–Costa, L. S. M.–Quinterio, L. M. C.–Barth, O. M.–Dutra, V. M. L.–De Maria, C. A. B. (1999): Determination.
- Frank R. (2006): *A csodálatos méz*. Cser Kiadó, Budapest. 26–33.
- Guler, A.–Bakan, A.–Nisbet, C.–Yavuz, O. (2007): Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum Officinarum L.*) syrup. *Food Chemistry* 105 (2007), 1119–1125.
- Gomez Barez, J. A.–García-Villanova, R. J.–Elvira Garcia, S.–Gonzalez Paramas, A. M. (1999): *Chromatographia* 50, 461.
- Hermosín, I.–Chicón, R. M.–Cabezudo, M. D. (2003): Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry* 83 (2003), 263–268.
- Lampeitl, F. (1997): *Méhészkezdés*. Ulmer & HOGYF Editio Budapest. 140–144. Magyar Élelmiszerkönyv, 1–3–2001/110 számú előírás (2002).
- Mateo, R.–Bosch, F.–Pastor, A.–Jimenez, M. (1987): *Chromatographia* 410. 319.
- Maurizio, A. (1975): In *honey: a Comprehensive Survey*, ed. E. Crane, 77–105. Heinemann, London.
- Morales, V.–Corzo, N.–Sanz, M. L. (2007): HPAEC-PAD oligosaccharide analysis to detect adulterations of honey with sugar syrups. *Food Chemistry* (2007).
- Oddo, L. P.–Bogdanov, S. (2004): Determination of honey botanical origin: Problems and issues. *Apidologie* 35, S2–S3.
- Örosi P. Z. (1989): *Méhek között*. Börze Kft., Budapest. 248–257.
- Padovan, G. J., De Jong, D., Rodrigues, L. P., Marchini, J. S. (2003): Detection of adulteration of commercial honey samples by the 13C/12C isotopic ratio. *Food Chemistry* 82 (2003) pp. 633–636.
- Pawlowska, M.–Armstrong, D. W. (1994): Evaluation of enantiometric purity of selected amino acids in honey. *Chirality* 6, 270–276.
- Piazza, M. G.–Oddo, L. P. (2004): Bibliographical review of the main European unifloral honeys. *Apidologie* 35, 94–111.
- Ruiz-Matute, A. I.–Sanz, M. L.–Martinez-Castro, I. (2007): Use of gas chromatography-mass spectrometry for identification of a new disaccharide in honey. *Journal of Chromatography A*, 1157 (2007), 480–483.
- Serra Bonvehi, J.–Gomez-Pajuelo, A.–Gonell-Galindo, F. (1987): Composition, physicochemical properties and pollen spectrum of various single-flower honeys from Spain. *Alimentaria* 185, 61–84.
- Siddiqui, J. R. (1970): The sugars of honey. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 25. 285–309.
- Tosi, E.–Martinet, R.–Ortega, M.–Lucero, H.–Ré, E. (2007): Honey diastase activity modified by heating. *Food Chemistry* 106 (2008), 883–887.
- Turhan, I.–Tetik, N.–Karhan, M.–Gurel, F.–Tavukcuoglu, H. (2007): Quality of honeys influenced by thermal treatment. *LWT* (2007).
- White, J. W. Jr.–Pretty, J.–Hager, R. B. (1958): The composition of honey. II. Lactone content. *Journal of AOAC International*, 41(1), 194–197.
- White, J. W. Jr. (1978): *Honey*. *Advances In Food Research*, 24. 287–374.
- White, J. W. Jr. (1979): *Composition of honey*. In E. Crane (Ed.), *Honey. A comprehensive survey*. 162.
- <http://www.atomki.hu/atomki/Earth/kal/eljarasok.html#mezcukor>
- <http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b55/ch03s04s02.html>
- <http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b154/ch09s03s02.html>
- http://www.omme.hu/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=205&Itemid=45
- <http://www.pointernet.pds.hu/honey/meztudomany001.html>