

LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
LATVIA UNIVERSITY OF AGRICULTURE

PĀRTIKAS TEHNOLOĢIJAS FAKULTĀTE
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY

Fredijs Dimiņš

Mg.chem.

MEDUS KVALITĀTES NOVĒRTĒŠANAS RĀDĪTĀJI
ASSESSMENT PARAMETERS OF HONEY QUALITY

Promocijas darba kopsavilkums
inženierzinātņu zinātniskā grāda iegūšanai
pārtikas zinātnē

Summary of promotion work for acquiring
the Doctor's degree of Engineering Sciences in the Food Sciences

Jelgava
2006

Promocijas darba vadītājs:
Scientific supervisor:

asoc. prof., Dr. chem.
Pēteris Kūka

Oficiālie recenzenti/Official reviewers:

- prof., Dr. habil. med. **Renāte Ligere** – Latvijas Universitāte, Medicīnas fakultāte/ Latvia University, Faculty of Medicine.
- Dr. sc. ing. **Jurgis Gediminas Račys** – Lietuvas Lauksaimniecības institūts, Biškopības nodaļas vadītājs/ Lithuanian Institute of Agriculture, Head of Department of Apiculture, Lithuania.
- doc., Dr.chem. **Ida Jākobsone** – Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte, Pārtikas ķīmijas centra vadītāja/ Head of Center of Food Chemistry, Faculty of Chemistry, Latvia University.

Darba izstrāde un noformēšana veikta ar ESF granta atbalstu.

Doctoral thesis has been worked out by financial support of ESF.



Promocijas darba aizstāvēšana notiks LLU Pārtikas zinātnes Promocijas padomes atklātajā sēdē 2006. gada 6. septembrī, plkst. 15⁰⁰, Jelgavā, Lielā ielā 2, Pārtikas tehnoloģijas fakultātē, 145. auditorijā.

The defence of the thesis in open session of the Promotion Board of Food Science will be held on 6th September 2006 at 15⁰⁰ in auditorium No. 145, LUA, Liela iela 2, Jelgava.

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu var iepazīties LLU Fundamentālajā bibliotēkā, Lielā ielā 2, Jelgavā, LV 3001 un <http://llu.fb.llu.lv/llu-theses.htm>

Atsauksmes sūtīt Promocijas padomes sekretārei LLU Pārtikas tehnoloģijas fakultātes docentei Dr. phys. **L.Markevičai**, Lielā iela 2, Jelgava, LV 3001, Latvia vai part@llu.lv

The thesis is available at the Fundamental Library of the Latvia University of Agriculture, Liela iela 2, Jelgava, LV 3001 and <http://llu.fb.llu.lv/llu-theses.htm>

References are welcome to send to Dr. phys. **L.Markevica**, the Secretary of the Promotion Board of LUA, Faculty of Food Technology, Liela iela 2, Jelgava, LV – 3001, Latvia, or part@llu.lv

SATURS

Pētījuma objekts un aktualitāte	4
Darba mērķis, uzdevumi, pētījuma novitātes	5
Zinātniskā darba aprobācija	6
Materiāli un metodes	10
Rezultāti un diskusija	12
1. Reducējošo cukuru un saharozes saturs medū atkarībā no ievākšanas gada	12
2. Kopējais skābju un ūdens saturs medū atkarībā no ievākšanas gada	15
3. Smago metālu saturs medū	18
4. Saistības analīze starp dažādiem medus fizikāli – ķīmiskajiem rādītājiem	18
5. Medus oksidēšanās – reducēšanās potenciāls	24
6. Medus termiskā apstrāde un enzīmu aktivitāte	25
7. Prolīna saturs medū	34
8. Lizocīma saturs medū	35
Secinājumi	36

CONTENT

Object and topicality of the research	38
The aim, tasks, novelties of the research	39
Approbation of the scientific work	40
Materials and methods	40
Results and discussion	41
1. Content of reducing sugars and saccharose in honey depending from the year of gathering	41
2. Total acids and water content in honey depending from the year of gathering	42
3. Content of heavy metals in honey	43
4. Correlation analysis of different physical – chemical parameters of honey	44
5. Oxidation – reduction potential of honey	45
6. Thermal treatment of honey and activity of enzymes	45
7. Content of proline in honey	48
8. Content of lysozyme in honey	48
Conclusions	48

PĒTĪJUMA OBJEKTS UN AKTUALITĀTE

Medus ir brīnišķīga, dabas dota velte, kuras radīšanā piedalās augi un medus bites (*Apis mellifera*). Šim izcilajam produktam piemīt augstvērtīgas uztura un dziednieciskās īpašības. Medus satur daudz dažādus ogļhidrātus. Galvenie no tiem ir glikoze, fruktoze, saharoze, maltoze. Minētie ogļhidrāti ātri uzsūcas cilvēka organismā. Bez ogļhidrātiem medus satur arī citas vērtīgas vielas, piemēram, enzīmus (fermentus) – invertāzi, amilāzes, glikozes oksidāzi, katalāzi, lipāzi u.c., organiskās skābes – glikonskābi, ābolskābi, vīnskābi, citronskābi u.c., vitamīnus – B₁, B₂, B₆, PP, C u.c., mikro- un makroelementus – K, Ca, Na, Mg, Fe u.c. Tādēļ medum ir augsta uzturvērtība, kā arī ārstnieciskās īpašības.

Latvijai, iestājoties Eiropas Savienībā, jāharmonizē pārtikas produktu kvalitātes novērtēšana ar ES prasībām. Tomēr jāatzīmē, ka pastāvošās medus kvalitātes novērtēšanas normas ir daļēji novecojušas un iekļautās prasības ir nepietiekamas objektīvai medus kvalitātes novērtēšanai. Tādēļ ir nepieciešama jaunu medus kvalitātes novērtēšanas rādītāju ieviešana, par ko norit diskusijas „Starptautiskajā medus komisijā”.

„Starptautiskajā medus komisijā” diskutējamie jaunie medus kvalitātes novērtēšanas rādītāji ir „invertāzes aktivitātes” un „prolīna saturs” noteikšana.

Invertāze ir jutīgāka, salīdzinot ar amilāzēm, pret medus termisko apstrādi un arī ātrāk zaudē savu aktivitāti medus uzglabāšanas laikā. Invertāzes esamību kā medus kvalitātes novērtēšanas rādītāju ir arī grūtāk viltot. Tāpēc invertāze ir ticamāks un precīzāks medus kvalitātes novērtēšanas rādītājs.

Prolīns ir viena no medus galvenajām aminoskābēm. Šīs aminoskābes noteikšana var kalpot par medus dabīguma rādītāju. Tāpēc prolīna saturs noteikšana ir nozīmīgs medus kvalitātes kontroles līdzeklis.

Mūsu piedāvātie medus kvalitātes novērtēšanas rādītāji ir „glikozes oksidāzes aktivitātes” un „lizocīma saturs” medū noteikšana.

Enzīma glikozes oksidāzes klātbūtnē glikoze oksidējas par glikonskābi un kā blakusprodukts ekvimolārā daudzumā rodas ūdeņraža peroksīds, kura daudzums ir glikozes oksidāzes aktivitātes raksturotājs.

Lizocīms ir enzīms ar lielu antibakteriālu un imunoloģisku nozīmi. Tā kā lizocīms atrodas ziedputekšņos, tad tam būtu jāatrodas arī medū. Tādejādi lizocīma saturs medū, varētu būt tā kvalitātes raksturotājs.

Darba mērķis – izvērtēt esošos un diskutētos alternatīvos (invertāze un prolīns) medus kvalitātes novērtēšanas rādītājus, kā arī izstrādāt un aprobēt jaunus medus kvalitātes novērtēšanas rādītājus.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi **uzdevumi**:

- 1) raksturot Latvijā ievāktajā medū galveno medus enzīmu – invertāzes, glikozes oksidāzes un amilāžu aktivitātes;
- 2) novērtēt Latvijā ievāktajā medū prolīna saturu, jo prolīns ir viena no medus galvenajām aminoskābēm;
- 3) analizēt sakarības starp dažādiem Latvijā ievāktā medus fizikāli – ķīmiskajiem parametriem;
- 4) izstrādāt modificētu metodi lizocīma satura noteikšanai medū, jo tā kā lizocīms atrodas ziedputekšņos, tad tam būtu jāatrodas arī medū;
- 5) pētīt hidroksimetilfurfurola (HMF) satura izmaiņas medus termiskās apstrādes laikā, lai salīdzinātu tā jutīgumu ar citiem termiski jutīgiem medus komponentiem;
- 6) novērtēt Latvijā ievāktā medus svarīgākās sastāvdaļas un veikt iegūto rezultātu matemātisko analīzi.

Pētījuma novitātes

Pētījumu rezultātā:

- 1) izvērtēta invertāzes aktivitātes noteikšana medus kvalitātes raksturošanai, jo invertāze ir jutīgāka salīdzinot ar amilāzēm;
- 2) pirmo reizi Latvijas medus paraugiem noteikta invertāzes aktivitāte;
- 3) izvērtēta prolīna noteikšanas piemērotība medus kvalitātes raksturošanai, jo dabīgs medus satur prolīnu;
- 4) pirmo reizi Latvijas medus paraugiem noteikts prolīna saturs;
- 5) aprobēta glikozes oksidāzes aktivitātes noteikšanas metode medus termiskās apstrādes novērtēšanai, jo glikozes oksidāze ir termiski jutīgāka salīdzinot ar amilāzēm;
- 6) pirmo reizi Latvijas medus paraugiem noteikta glikozes oksidāzes aktivitāte;
- 7) pētīta dažādu medus fizikāli – ķīmisko parametru: pH, kopējā skābju satura, elektrovadītspējas un minerālvielu satura ietekme uz medus kvalitāti, kā arī to savstarpējās sakarības, lai varētu prognozēt atsevišķa fizikāli – ķīmiskā parametra vērtību;
- 8) izstrādāta modificēta metode lizocīma satura noteikšanai medū, jo medum būtu jāsaturs lizocīms;

- 9) pirmo reizi noteikts lizocīma saturs (aktivitāte) Latvijā ievāktajam medum.

ZINĀTNISKĀ DARBA APROBĀCIJA

Par rezultātiem ziņots LLU doktorantu zinātniskajā konferencē, LLU PTF starptautiskajās zinātniski – praktiskajās konferencēs, kā arī starptautiskajās konferencēs Čehijā, Polijā, Krievijā un simpozijā Rumānijā.

1. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Enzīmi kā medus kvalitātes rādītāji (Enzyme as parameters of honey quality). International Scientific Conference “*Innovation Development Trends of Food Products*”, Jelgava: LLU, 2006. g. 10. maijā (*referāts/ oral presentation*).
2. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Инвертаза и пролин как критерии качества меда (Invertase and proline as criteria of honey quality). International Scientific Practical Conference “*New Technologies in Traditional Food*”, Jelgava: LLU, 2005. g. 10. maijā (*referāts/ oral presentation*).
3. Диминьш, Ф., Кука, П., Кука, М. Инвертаза и пролин как вспомогательные критерии качества меда (Invertase and proline as assistant criteria of honey quality). 6th International Conference „*Interiod – 2005*”, Moscow: VVC, Pavillion 69, Russia, 21 апреля 2005 г (*referāts/ oral presentation*).
4. Диминьш, Ф., Кука, П., Кука, М., Чаксте, И. Глюкозооксидаза как критерий качества меда (Glucose oxidase as criteria of honey quality). 5th International Conference „*Interiod – 2004*”, Moscow: Exhibition Complex „*Expostroy na Nahimovskom*”, Russia, 6 – 7 апреля 2004 г (*referāts/ oral presentation*).
5. Dimins, F., Kuka, P., Kuka, M., Cakste, I. The criteria of quality of honey and its changes during storage. First International Conference on “*Advanced Analysis – Exploring Biological Systems in Food*”, Olsztyn: Institute of Animal Reproduction and Food Research of Polish Academy of Sciences, Poland, 2003, 03 – 07 of September (*stenda referāts/ poster presentation*).
6. Кука, П., Диминьш, Ф., Кука, М. Чаксте, И. Физико – химические параметры и качество меда (Physical – chemical parameters and honey quality). 4th International Conference „*Beekeeping – XXI Century*”, Moscow: Exhibition Complex „*Expostroy na Nahimovskom*”, Russia, 4 – 5 сентября 2003 г (*referāts/ oral presentation*).

7. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Bestimmung des Oxidations – Reduktionspotentials in Honig (Determination of the oxidation – reduction potential in the honey). International Scientific Practical Conference “*Safety Food Production for the Healthy Nutrition*”, Jelgava: LLU, 2003. g. 14. maijā (*referāts/ oral presentation*).
8. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Bestimmung des Gehaltes an Hydroxymethylfurfural in Honig (Determination of the content of hydroxymethylfurfural in the honey). International Scientific Practical Conference “*Safety Food Production for the Healthy Nutrition*”, Jelgava: LLU, 2003. g. 14. maijā (*referāts/ oral presentation*).
9. Kuka, P., Dimins, F., Kuka, M., Cakste, I. Use of spectroscopic methods for characterization of the quality of honey. EuroConference „*Modern Analytical Methods for Food and Beverage Authentication*”, Lednice: Mendel University of Agriculture and Forestry, Horticultural Faculty, Czech Republic, 2002, 29 – 31 of August (*stenda referāts/ poster presentation*).
10. Kuka, P., Dimins, F., Kuka, M., Cakste, I. Physical methods for investigation of the quality of honey. *The 5th International Conference on Food Physics*, Brno: Mendel University of Agriculture and Forestry, Czech Republic, 2002, May 30 – June 1 (*stenda referāts/ poster presentation*).
11. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Ferments amilāze (diastāze) kā medus kvalitātes raksturotājs (Enzymes amylases (diastasis) as characteriser quality of honey). International Scientific Practical Conference “*New Trends in Quality Food Production*”, Jelgava: LLU, 2002. g. 25. martā (*referāts/ oral presentation*).
12. Kuka, P., Dimins, F., Kuka, M., Cakste, I. The quality of honey and its physical – chemical parameters. International Symposium „*Prospects for the Agriculture of the 3rd Millenium*”, Cluj – Napoca: University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Romania, 2001, 25 – 27 of October (*stenda referāts/ poster presentation*).
13. Kuka, P., Dimins, F., Kuka, M., Cakste, I. Usage of physical methods in the characterization of honey quality. International Conference „*Physical Methods in Agriculture*”, Prague: Czech University of Agriculture, Czech Republic, 2001, 27 – 30 of August (*stenda referāts/ poster presentation*).
14. Dimiņš, F., Kūka, M., Kūka, P. Medus elektrovadītspēja un ar to saistītie parametri (The conductivity of honey and coherence of other parameters). Scientific Practical Conference “*Future Trends*

- in the Food and Nutrition Development”*, Jelgava: LLU, 2001. g. (referāts/ oral presentation).
15. Диминьш, Ф., Кука, П., Кука, М. Содержание лизоцима и перекиси водорода в пчелином меде (Content of lysozyme and hydrogen peroxide in honey). 3rd International Scientific Practical Conference «*The Market of Food and Problems of the healthy Nutrition*», Orla: State Technical University, Russia, 1 – 3 декабря 2000 г (stenda referāts/ poster presentation).
 16. Кука, М., Скара, И. Диминьш, Ф. Чаксте, И. Кука, П. Оценка качества меда (Assessment of honey quality). 3rd International Scientific Practical Conference « *The Market of Food and Problems of the healthy Nutrition* », Orla: State Technical University, Russia, 1 – 3 декабря 2000 г (stenda referāts/ oral presentation).
 17. Dimiņš, F. Lizocīma saturs medū un tā noteikšana (The content of lysozyme in honey and its determination). International Scientific Conference „*Science Latvia Europe*”, Jelgava: LLU, 2000. g. 22. – 24. maijā (referāts/ oral presentation).
 18. Miķelsone, V., Kūka, M., Dimiņš, F. Lizocīms bišu produktos (Lysozyme in the bee products). Scientific Practical Conference “*21th Century together with Science and Practice*”, Jelgava: LLU, 2000. g. 29. martā (referāts/ oral presentation).

Kopumā publicēti 14 zinātniskie raksti latviešu, vācu, angļu un krievu valodās, no tiem 4 publicēti vispāratzītos recenzējamos izdevumos:

1. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M., Čakste, I. The criteria of honey quality and its changes during storage and thermal treatment. *LLU Raksti*. Jelgava: LLU, 2006, Nr.16 (311), 73. – 78. lpp.
2. Kūka, P., Dimiņš, F., Kūka, M., Čakste, I. Usage of physical methods in the characterization of the quality of honey. *LLU Raksti*. Jelgava: LLU, 2002, Nr.6 (301), 29. – 32. lpp.
3. Kūka, P., Dimiņš, F., Kūka, M., Čakste, I. Physical methods for investigations of the quality of honey. *The 5th International Conference on Food Physics. Proceedings*. Brno: Mendel University of Agriculture and Forestry, Czech Republic, 2002, pp. 55 – 58.
4. Dimiņš, F. Lizocīma saturs medū un tā noteikšana (The content of lysozyme in honey and its determination). International Scientific Conference “*Science Latvia Europe*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2000, 202. – 205. lpp.

5. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Инвертаза и пролин как критерии качества меда (Invertase and proline as criteria of honey quality). International Scientific Practical Conference “*New Technologies in Traditional Food*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2005, 248. – 251. lpp.
6. Диминьш, Ф., Кука, П., Кука, М., Чаксте, И. Глюкозооксидаза как критерий качества меда (Glucose oxidase as criteria of honey quality). 5th International Conference “*Intermod – 2004*”. *Материалы конференции*. Рыбное: ГНУ НИИП, Россия, 2004, с. 142 – 144.
7. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Bestimmung des Oxidations – Reduktionspotentials in Honig (Determination of the oxidation – reduction potential in the honey). International Scientific Practical Conference “*Safety Food Production for the Healthy Nutrition*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2003, 127. – 130. lpp.
8. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Bestimmung des Gehaltes an Hydroxymethylfurfural in Honig (Determination of the content of hydroxymethylfurfural in the honey). International Scientific Practical Conference “*Safety Food Production for the Healthy Nutrition*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2003, 124. – 127. lpp.
9. Кука, П., Диминьш, Ф., Кука, М., Чаксте, И. Физико – химические параметры и качество меда (Physical – chemical parameters and honey quality). 4th International Conference „*Beekeeping – XXI Century*”. *Материалы конференции*. Москва: МСХ РФ, Россия, 2003, с. 83 – 85.
10. Dimiņš, F., Kūka, P., Kūka, M. Ferments amilāze (diastāze) kā medus kvalitātes raksturotājs (Enzymes amylases (diastasis) as characteriser quality of honey). International Scientific Practical Conference “*New Trends in Quality Food Production*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2002, 127. – 130. lpp.
11. Dimiņš, F., Kūka, M., Kūka, P. Medus elektrovadītspēja un ar to saistītie parametri (The conductivity of honey and coherence of other parameters). Scientific Practical Conference “*Future Trends in the Food and Nutrition Development*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2001, 131. – 136. lpp.
12. Miķelsone, V., Kūka, M., Dimiņš, F. Lizocīms bišu produktos (Lisozyme in the bee products). Scientific Practical Conference “*21th Century Together with Science and Practice*”. *Referāti*. Jelgava: LLU, 2000, 71. – 73. lpp.
13. Диминьш, Ф., Кука, П., Кука, М. Содержание лизоцима и перекиси водорода в пчелином меде (Content of lysozyme and

- hydrogen peroxide in honey). 3rd International Scientific Practical Conference “*The Market of Food and Problems of the healthy Nutrition*”. *Материалы конференции*. Орел: Государственный технический университет, Россия, 2000, с. 218 – 220.
14. Кука, М., Скара, И., Диминьш, Ф., Чаксте, И., Кука, П. Оценка качества меда (Assessment of honey quality). 3rd International Scientific Practical Conference “*The Market of Food and Problems of the healthy Nutrition*”. *Материалы конференции*. Орел: Государственный технический университет, Россия, 2000, с. 225 – 228.

MATERIĀLI UN METODEDES

Pētījumu norises vietas

Pētījumi veikti laikā no 2000. gada līdz 2006. gadam. Analīzes veiktas LLU Ķīmijas katedras laboratorijās un V/a Sabiedrības Veselības aģentūras ķīmijas laboratorijā.

Pētījumu objekts

Analizēti dažādu šķirņu medus paraugi no vairākiem Latvijas rajoniem, kā arī daži ievestā medus paraugi:

- dažādu ziedu – Saldus rajons, Blīdenes mežsaimniecība “Bērziņi”; Dobeles rajons, Vītiņu pagasts, “Lielvaicēni”; Ventspils rajons; Cēsu rajons; Rīgas rajons;
- liepziedu – Saldus rajons, Blīdenes mežsaimniecība “Bērziņi”; Dobeles rajons, Vītiņu pagasts, “Lielvaicēni”;
- viršu ziedu – Saldus rajons, Blīdenes mežsaimniecība “Bērziņi”; Dobeles rajons, Vītiņu pagasts, “Lielvaicēni”;
- meža ziedu – Saldus rajons, Blīdenes mežsaimniecība “Bērziņi”; Jēkabpils rajons, Viesīte; Dobeles rajons, Vītiņu pagasts “Lielvaicēni”;
- rapšu ziedu – Rīgas rajons;
- griķu ziedu – Dobeles rajons, Vītiņu pagasts, “Lielvaicēni”;
- pļavu ziedu – Jēkabpils rajons, Viesīte;
- kumelīšu ziedu – Saldus rajons, Blīdenes mežsaimniecība, “Bērziņi”;
- pavasara ziedu – Alūksnes rajons; Rēzeknes rajons;
- izlases ziedu (amoliņa, griķu un facēliju ziedu) – Cēsu rajons, “Kalna – Smīzes”;
- dažādu ziedu – Vācija, Ungārija un Dānija;
- liepziedu – Ungārija, Vācija;

- akāciju ziedu – Ungārija;
- “Langneses” – Vācija.

Svaigi medus paraugi ar speciālu Latvijā ražotā medus preču zīmi iegādāti „Latvijas Bite” veikalos.

Medus kvalitātes izvērtēšanā izmantotas gan standartmetodes, gan literatūrā aprakstītās metodes. Lizocīma satura medū noteikšanā izmantota mūsu izstrādātā (modificētā) metode.

1. tabula/ Table 1

**Medus kvalitātes novērtēšanas standartmetodes
Standard methods for assessment of honey quality**

Rādītājs Parameter	Metode Method	Standarts Standard
Ūdens satura noteikšana Determination of water content	Refraktometrija Refractometry	DIN 10752:1992
Hidroksimetilfurfuroļa satura noteikšana Determination of hydroxymethylfurfural content	Spektrofotometrija Spectrophotometry	DIN 10751 Teil1 1992
Diastāžu aktivitātes noteikšana Determination of diastases activity	Spektrofotometrija Spectrophotometry	DIN 10750: 1995
Kopējo skābju satura noteikšana Determination of total acids content	Potenciometrija Potentiometry	DIN 10756: 1995
Elektrovadītspējas noteikšana Determination of conductivity	Konduktometrija Conductometry	DIN 10753:1994
Smago metālu satura noteikšana Determination of heavy metals content	Atomabsorbciometrija Atomic absorption	AOAC Official Method 986.15, 1988

2. tabula/ Table 2

**Medus kvalitātes novērtēšanai izmantotās literatūrā aprakstītās un
“Starptautiskās medus komisijas” ieteiktās metodes
Methods recommended by “International Honey Commission” and in
literature described for estimation of honey quality**

Rādītājs Parameter	Metode Method	Literatūra Literature
Reducējošo cukuru un saharozes satura noteikšana Determination of reducing sugars and saccharose content	Spektrofotometrija Spectrophotometry	Аганин, 1985

2. tabulas nobeigums
End of Table 2

Rādītājs Parameter	Metode Method	Literatūra Literature
Invertāzes aktivitātes noteikšana Determination of invertase activity	Spektrofotometrija Spectrophotometry	Bogdanov, 2002
Prolina saturs noteikšana Determination of proline content	Spektrofotometrija Spectrophotometry	Bogdanov, 2002
Glikozes oksidāzes aktivitātes noteikšana Determination of glucose oxidase activity	Indikatortests Test strip	Glucose oxidase, 2003

Izstrādātās modificētās **lizocīma saturs noteikšanas** metodes pamatā ir lizocīma spēja lizēt *Micrococcus lysodeikticus* šūnupvalkus.

Tika gatavota virkne lizocīma standartšķīdumu. Pēc to iedarbības ar substrātu *Micrococcus lysodeikticus* tika mērīta šķīdumu gaismas absorbcija un konstruēts kalibrēšanas grafiks. Pēc medus šķīdumu iedarbības ar substrātu, tika noteikta medus šķīdumu gaismas absorbcija. Pēc kalibrēšanas grafika tika aprēķināts lizocīma saturs medū.

REZULTĀTI UN DISKUSIJA

1. Reducējošo cukuru un saharozes saturs medū atkarībā no ievākšanas gada

Kā medus galvenie cukuri minami glikoze, fruktoze un saharoze. Glikoze un fruktoze ir galvenie medus reducējošie cukuri, kuru daudzums medū attiecīgi vidēji ir 31,3% un 38,2%. Izņēmums ir izvīduma medus, kurā reducējošo cukuru saturs ir mazāks. Saharozes saturs medū ir atkarīgs no medus nogatavinātības pakāpes.

Pastāv uzskats, ka medus sastāvs būtiski mainās atkarībā no sezonālā rakstura.

Reducējošo cukuru un saharozes saturs analizētajos medus paraugos atkarībā no ievākšanas gada atspoguļots 3. tabulā.

**Reducējošo cukuru un saharozes saturs medū
atkarībā no ievākšanas gada
Content of reducing sugars and saccharose in honey
depending from the year of gathering**

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Reducējošo cukuru saturs, % Content of reducing sugars, %	Saharozes saturs, % Content of saccharose, %
2002. ievākšanas gads 2002. gathering year			
Dažādu ziedu Various flowers	Ventspils rajons Ventspils district	82.8 ± 0.6	3.5 ± 0.2
Dažādu ziedu Various flowers	Saldus rajons Saldus district	75.9 ± 0.5	1.5 ± 0.1
Viršu ziedu Heather – blossom	Dobeles rajons Dobele district	80.5 ± 0.6	0.9 ± 0.1
Rapšu ziedu Rape flowers	Rīgas rajons Riga district	79.0 ± 0.5	3.0 ± 0.2
Griķu ziedu Buckwheat flowers	Dobeles rajons Dobele district	73.7 ± 0.4	2.1 ± 0.1
Kumelīšu ziedu Camomile flowers	Saldus rajons Saldus district	80.3 ± 0.5	0.8 ± 0.1
Pļavu ziedu Meadow flowers	Jēkabpils rajons Jekabpils district	73.8 ± 0.5	2.2 ± 0.1
Meža ziedu Wild flowers	Dobeles rajons Dobele district	82.3 ± 0.6	2.3 ± 0.1
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	74.3 ± 0.5	0.8 ± 0.1
Dažādu ziedu Various flowers	Ungārija Hungary	77.8 ± 0.5	3.0 ± 0.2
Liepziedu Lime – blossom	Ungārija Hungary	79.2 ± 0.5	1.2 ± 0.1
Akāciju ziedu Acacia flowers	Ungārija Hungary	77.1 ± 0.5	0.8 ± 0.1
2001. ievākšanas gads 2001. gathering year			
Dažādu ziedu Various flowers	Cēsu rajons Cesis district	78.1 ± 0.5	2.8 ± 0.2
Dažādu ziedu Various flowers	Rīgas rajons Riga district	75.8 ± 0.4	1.8 ± 0.1

3. tabulas nobeigums
End of Table 3

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Reducējošo cukuru saturs, % Content of reducing sugars, %	Saharozes saturs, % Content of saccharose, %
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	82.7 ± 0.6	2.1 ± 0.2
Liepziedu Lime – blossom	Dobeles rajons Dobele district	75.7 ± 0.5	1.1 ± 0.1
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	78.3 ± 0.5	2.2 ± 0.2
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	76.3 ± 0.5	1.3 ± 0.1
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	77.2 ± 0.5	0.9 ± 0.1
Pavasara ziedu Spring flowers	Rēzeknes rajons Rezekne district	80.4 ± 0.5	0.7 ± 0.1
Pavasara ziedu Spring flowers	Alūksnes rajons Aluksne district	75.3 ± 0.4	1.4 ± 0.1
Izlasēs ziedu Selected flowers	Cēsu rajons Cesis district	81.9 ± 0.6	1.8 ± 0.1
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	81.9 ± 0.5	1.3 ± 0.1
Dažādu ziedu Various flowers	Dānija Denmark	80.6 ± 0.5	0.9 ± 0.1
Dažādu ziedu Various flowers	Vācija Germany	80.6 ± 0.5	1.0 ± 0.1
Liepziedu Lime – blossom	Vācija Germany	76.6 ± 0.5	1.9 ± 0.1

Ievākuma gada ietekmes analīzei uz reducējošo cukuru un saharozes saturu medū tika izmantots Mann – Vitneja tests, jo analizēto datu kopai ir viena kvantitatīva atkarīga pazīme, bet neatkarīgā pazīme ir kvalitatīva.

Ievākuma gada ietekme uz reducējošo cukuru saturu medū.

Datu analīze pierādīja, ka divu ievākuma gadu dažādu veidu medū vidējais reducējošo cukuru saturs būtiski neatšķiras ar būtiskuma līmeni $\alpha = 0.01$ ($p = 0.607 > \alpha = 0.01$).

Ievākuma gada ietekme uz saharozes saturu medū.

Datu analīze pierādīja, ka divu ievākuma gadu medus paraugos vidējais saharozes saturs būtiski neatšķiras ar būtiskuma līmeni $\alpha = 0.01$ ($p = 0.486 > \alpha = 0.01$).

Datu analīzē iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka gan saharozes, gan reducējošo cukuru saturs dažādu veidu medū nav būtiski atkarīgs no medus ievākšanas gada.

Reducējošo cukuru saturs ziedu un izsvīduma medus kvalitātes novērtēšanas standartos ir diferencēts. ES un *Codex Alimentarius* standartos noteikts, ka ziedu medū tam ir jābūt $\geq 60 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$, izsvīduma – lapu medū $\geq 45 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$. Tādam pat šo cukuru saturam jābūt arī ziedu un izsvīduma – lapu medus maisījumos.

Saharozes satura norma abos standartos ir vienāda, saharozes saturs nedrīkst pārsniegt 5%. Atsevišķām medus šķirnēm pieļaujama saharozes saturs ir lielāks, piemēram, lucernas un citrusaugu medū līdz 10%, bet lavandu un gurķu mētru medū pat līdz 15%.

Analīžu dati liecina, ka reducējošo cukuru un saharozes saturs pētītajos medus paraugos atbilst LR un ES medus kvalitātes novērtēšanas standartiem, kā arī saskan ar literatūrā dotajiem datiem.

2. Kopējais skābju un ūdens saturs medū atkarībā no ievākšanas gada

Tā kā medus satur dažādas skābes, kuru disociācijas konstantes ir ļoti atšķirīgas, tad kā medus kvalitātes raksturotājparametri ir gan tā aktīvais (pH), gan kopējais skābums. Medus kopējo skābumu nosaka tajā esošās skābes, sāļi, minerālvielas, olbaltumvielas, oglekļa (IV) oksīds. Palielināts ūdens saturs medū veicina tā iespējamo rūgšanu un pelēšanu, kā rezultātā palielinās arī skābju saturs.

Kopējo skābju un ūdens saturs dažādos medus paraugos atkarībā no ievākšanas gada atspoguļots 4. tabulā.

4. tabula/ Table 4

Kopējais skābju un ūdens saturs medū atkarībā no ievākšanas gada Total acids and water content in honey depending from the year of gathering

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Ūdens saturs, % Content of water, %	Skābju saturs, Content of acids, mmol kg^{-1}
2002. ievākšanas gads			
2002. gathering year			
Dažādu ziedu Various flowers	Ventspils rajons Ventspils district	17.0 ± 0.2	12 ± 1
Dažādu ziedu Various flowers	Saldus rajons Saldus district	20.2 ± 0.3	21 ± 1

4. tabulas turpinājums
Continuation of Table 4

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Ūdens saturs, % Content of water, %	Skābju saturs, mmol kg ⁻¹ Content of acids, mmol kg ⁻¹
Liepziedu Lime – blossom	Dobeles rajons Dobele district	18.1 ± 0.2	14 ± 1
Viršu ziedu Heather – blossom	Dobeles rajons Dobele district	16.6 ± 0.2	22 ± 1
Rapšu ziedu Rape flowers	Rīgas rajons Riga district	18.2 ± 0.2	11 ± 1
Griķu ziedu Buckwheat flowers	Dobeles rajons Dobele district	19.0 ± 0.2	37 ± 2
Kumelišu ziedu Camomile flowers	Saldus rajons Saldus district	17.4 ± 0.2	34 ± 1
Pļavu ziedu Meadow flowers	Jēkabpils rajons Jekabpils district	16.2 ± 0.2	25 ± 1
Meža ziedu Wild flowers	Dobeles rajons Dobele district	17.4 ± 0.2	35 ± 1
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	15.8 ± 0.2	34 ± 1
Dažādu ziedu Various flowers	Ungārija Hungary	20.2 ± 0.3	44 ± 2
Liepziedu Lime – blossom	Ungārija Hungary	17.8 ± 0.2	14 ± 1
Akāciju ziedu Acacia flowers	Ungārija Hungary	17.8 ± 0.2	12 ± 1
2001. ievākšanas gads			
2001. gathering year			
Dažādu ziedu Various flowers	Cēsu rajons Cesis district	17.2 ± 0.2	29 ± 1
Dažādu ziedu Various flowers	Rīgas rajons Riga district	18.4 ± 0.2	39 ± 2
Izslases ziedu Selected flowers	Cēsu rajons Cesis district	16.1 ± 0.2	32 ± 1
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	17.2 ± 0.2	19 ± 1
Liepziedu Lime – blossom	Dobeles rajons Dobele district	17.0 ± 0.2	28 ± 1
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	16.8 ± 0.2	23 ± 1
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	20.5 ± 0.3	24 ± 2

4. tabulas nobeigums
End of Table 4

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Ūdens saturs, % Content of water, %	Skābju saturs, mmol kg ⁻¹ Content of acids, mmol kg ⁻¹
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	15.2 ± 0.2	23 ± 2
Pavasara ziedu Spring flowers	Alūksnes rajons Aluksne district	16.1 ± 0.2	27 ± 2
Pavasara ziedu Spring flowers	Rēzeknes rajons Rezekne district	16.0 ± 0.2	23 ± 2
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	15.6 ± 0.2	24 ± 2
Dažādu ziedu Various flowers	Dānija Denmark	14.4 ± 0.2	33 ± 1
Dažādu ziedu Various flowers	Vācija Germany	18.8 ± 0.2	33 ± 1

4. tabulā apkopotie dati tika izmantoti, lai novērtētu ūdens un kopējā skābju satura atšķirības atkarībā no medus ievākuma gada. Datu analīzei izmantots Mann – Vitneja tests.

Ievākuma gada ietekme uz ūdens saturu medū.

Datu analīze pierādīja, ka divu ievākuma gadu medus paraugos vidējais ūdens saturs būtiski neatšķiras ar būtiskuma līmeni $\alpha = 0.01$ ($p = 0.081 > \alpha = 0.01$).

Ievākuma gada ietekme uz kopējo skābju saturu medū.

Datu analīze pierādīja, ka divu ievākuma gadu medus paraugos vidējais skābju saturs būtiski neatšķiras ar būtiskuma līmeni $\alpha = 0.01$ ($p = 0.448 > \alpha = 0.01$).

Datu analīzē iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka gan ūdens saturs, gan skābju daudzums medū nav būtiski atkarīgs no medus ievākuma gada.

Saskaņā ar LR un ES standartiem brīvo skābju saturs medū nedrīkst būt lielāks par 50 mmol kg⁻¹. Rūpnieciskajā medū tas var būt pat līdz 80 mmol kg⁻¹.

Maksimāli pieļaujamais ūdens saturs medū LR un ES standartos ir 20%. Medus ar lielāku ūdens saturu var viegli sarūgt vai sapelēt. Ar paaugstinātu ūdens saturu (līdz 23%) var būt, piemēram, viršu un āboliņa medus.

Analīžu dati liecina, ka ūdens un skābju saturs pēfītajos medus paraugos atbilst medus kvalitātes novērtēšanas standartiem, kā arī saskan ar literatūrā norādītajiem datiem.

3. Smago metālu saturs medū

Ar pārtiku un tai skaitā medu uzņemts palielināts smago metālu saturs var izsaukt dažādas izcelsmes slimības vai nervu darbības traucējumus. Tādēļ ir svarīga smago metālu satura kontrole.

Iegūtie rezultāti parādīja, ka smago metālu saturs medū ir dažāds un variē visai plašā intervālā: Cr 0,10 – 0,28 mg kg⁻¹; Zn 0,70 – 1,57 mg kg⁻¹; Pb 0,142 – 0,310 mg kg⁻¹; Cd 0,003 – 0,023 mg kg⁻¹; Cu 1,00 – 2,40 mg kg⁻¹; Ni 0,09 – 1,16 mg kg⁻¹; Mn 1,40 – 11,90 mg kg⁻¹.

Smago metālu saturs analizētajos Latvijas medus paraugos visumā atbilst literatūrā dotajiem datiem.

Tagadējos Latvijas un ES medus kvalitātes novērtēšanas standartos nav minētas smago metālu satura maksimāli pieļaujamās koncentrācijas (MPK). Jāatzīmē, ka pirms iestāšanās ES, medus kvalitātes novērtēšanas Latvijas standartos dažiem metāliem tās pastāvēja.

Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka vēlams ir ieviest medus kvalitātes novērtēšanas standartos arī smago metālu kontroli.

4. Saistības analīze starp dažādiem medus fizikāli – ķīmiskajiem rādītājiem

Darbā tika veikta sakarību analīze starp dažādiem medus fizikāli – ķīmiskajiem parametriem. Pētīto medus paraugu fizikāli – ķīmiskie parametri atspoguļoti 5. un 6. tabulā.

5. tabula/ Table 5

Medus pH un kopējais skābju saturs pH of honey and content of total acids

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	pH (20°C)	Skābju saturs, mmol kg ⁻¹ Content of acids, mmol kg ⁻¹
Dažādu ziedu Various flowers	Cēsu rajons Cesis district	3.66 ± 0.02	29 ± 1
Dažādu ziedu Various flowers	Rīgas rajons Riga district	3.95 ± 0.02	39 ± 2
Dažādu ziedu Various flowers	Saldus rajons Saldus district	4.08 ± 0.02	33 ± 1

5. tabulas nobeigums
End of Table 5

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	pH (20°C)	Skābju saturs, mmol kg⁻¹ Content of acids, mmol kg⁻¹
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	4.13 ± 0.02	19 ± 1
Liepziedu Lime – blossom	Dobeles rajons Dobele district	3.87 ± 0.02	28 ± 1
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	3.87 ± 0.02	23 ± 1
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	4.48 ± 0.02	23 ± 1
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	4.42 ± 0.02	24 ± 1
Pavasara ziedu Spring flowers	Rēzeknes rajons Rezekne district	4.26 ± 0.02	23 ± 1
Pavasara ziedu Spring flowers	Alūksnes rajons Aluksne district	4.44 ± 0.02	27 ± 1
Izslases ziedu Selected flowers	Cēsu rajons Cesis district	3.85 ± 0.02	32 ± 1
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	4.15 ± 0.02	24 ± 1
„Langneses”	Vācija Germany	3.91 ± 0.02	24 ± 1
Dažādu ziedu Various flowers	Dānija Denmark	4.24 ± 0.02	33 ± 1

No 5. tabulas rezultātiem redzams, ka analizēto medus paraugu pH svārstās intervālā 3,66 – 4,48. Ja salīdzina Latvijas medus paraugu vidējo pH, kas ir apmēram 4,1 ar ārvalstu medus paraugiem, tad var konstatēt, ka būtisku atšķirību nav.

Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka kopējais skābju saturs medū atbilst LR un ES medus kvalitātes standartiem (< 50 mmol kg⁻¹), kā arī literatūrā uzdotajiem medus pH un kopējā skābju satura datiem.

**Medus šķīdumu īpatnējā elektrovadītspēja un
minerālvielu saturs medū**
**Specific conductivity of honey solutions and content of mineral
substances in honey**

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Elektrovadītspēja, Conductivity (20 g 100 ml⁻¹) μS cm⁻¹ (25°C)	Minerālvielu saturs, % Content of mineral substances, %
Dažādu ziedu Various flowers	Cēsu rajons Cesis district	254 ± 1	0.094 ± 0.004
Dažādu ziedu Various flowers	Rīgas rajons Rīga district	428 ± 2	0.212 ± 0.008
Dažādu ziedu Various flowers	Saldus rajons Saldus district	362 ± 2	0.158 ± 0.008
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	430 ± 2	0.219 ± 0.008
Liepziedu Lime – blossom	Dobeles rajons Dobele district	234 ± 2	0.070 ± 0.006
Liepziedu Lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	327 ± 2	0.120 ± 0.006
Viršu ziedu Heather–blossom	Saldus rajons Saldus district	550 ± 3	0.330 ± 0.008
Viršu ziedu Heather–blossom	Saldus rajons Saldus district	560 ± 3	0.201 ± 0.008
Pavasara ziedu Spring flowers	Rēzeknes rajons Rezekne district	320 ± 2	0.150 ± 0.008
Pavasara ziedu Spring flowers	Alūksnes rajons Aluksne district	362 ± 2	0.173 ± 0.008
Izslases ziedu Selected flowers	Cēsu rajons Cesis district	311 ± 2	0.069 ± 0.008
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	326 ± 2	0.144 ± 0.007
„Langneses”	Vācija Germany	280 ± 1	0.084 ± 0.006
Dažādu ziedu Various flowers	Dānija Denmark	377 ± 2	0.181 ± 0.008

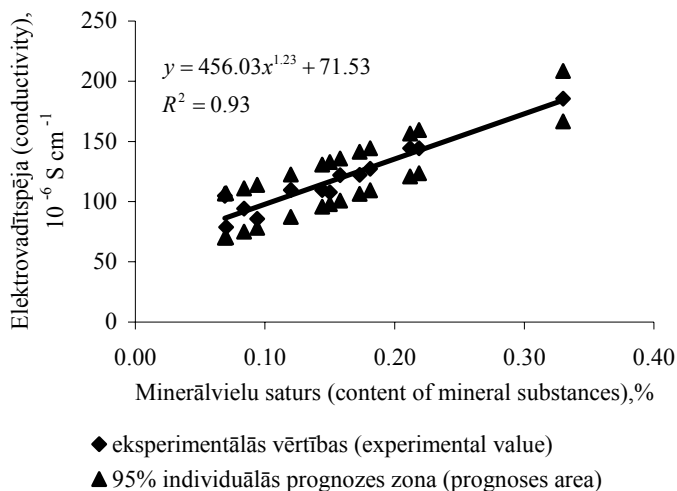
No 6. tabulas datiem redzams, ka Latvijas medus paraugiem īpatnējā elektrovadītspēja ir intervālā 234 – 560 μS cm⁻¹.

Veikto pētījumu rezultāti apliecina medus īpatnējās elektrovadītspējas atbilstību ES standartos noteiktajām medus kvalitātes kontroles normām, ne

vairāk kā $800 \mu\text{S cm}^{-1}$ medus šķīdumiem ar $20 \text{ g } 100 \text{ ml}^{-1}$ lielu masas koncentrāciju.

5. un 6. tabulas dati tika izmantoti dažādu fizikāli – ķīmisko parametru saistības pētījumiem.

Minerālvielu satura un īpatnējās elektrovadītspējas savstarpējo saistību raksturo 1. attēls.

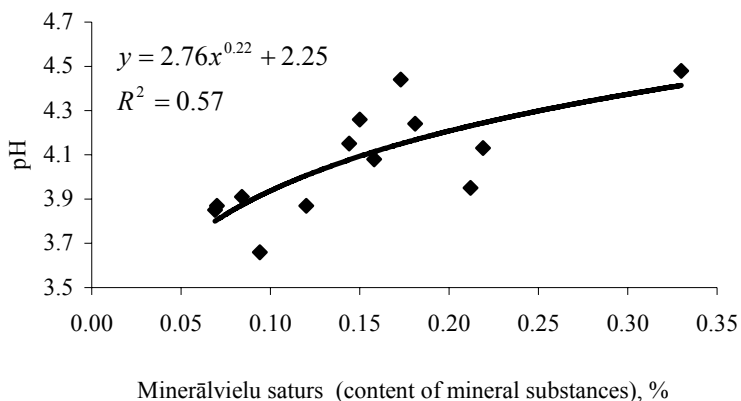


1. att. Minerālvielu satura medū un īpatnējās elektrovadītspējas savstarpējā saistība.
Fig. 1. Correlation between content of mineral substances and conductivity.

1. attēla dati uzrāda labu sakarību starp minerālvielu saturu medū un medus šķīduma īpatnējo elektrovadītspēju. Par to liecina determinācijas koeficients. 1. attēlā izmantotais modelis īpatnējās elektrovadītspējas izmaiņas atkarībā no minerālvielu satura medū izskaidro par 93%. Tas nozīmē, ka doto modeli var izmantot minerālvielu satura vai elektrovadītspējas vērtību aptuvenai prognozēšanai.

Medū esošie dažādie sāļi veido minerālvielu satura lielāko daļu. Minerālvielu satura medū un īpatnējās elektrovadītspējas visai tuvā lineārā korelācija labi saskan arī ar literatūrā esošajiem datiem.

Minerālvielu satura un medus pH savstarpējo saistību parāda 2. attēls.

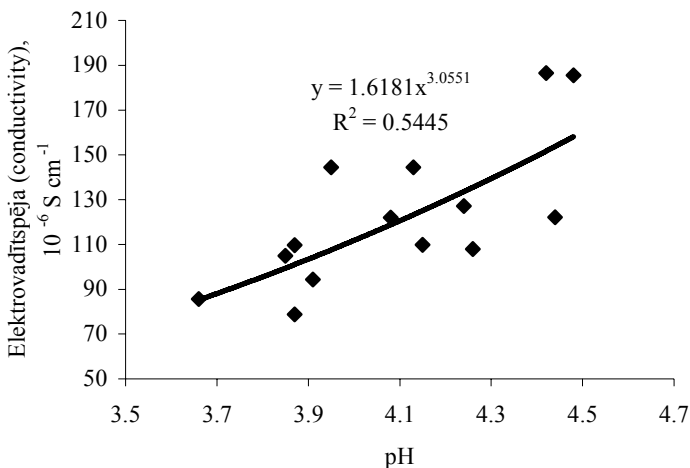


2. att. Minerālvielu satura medū un pH savstarpējā saistība.
 Fig. 2. Correlation between content of mineral substances and pH of honey.

2. attēla dati parāda, ka starp minerālvielu saturu medū un pH pastāv saistība. 2. attēlā atspoguļotais modelis pH izmaiņas atkarībā no minerālvielu satura medū izskaidro par 57%.

Medus pH nosaka tajā esošo skābju disociācijas konstantes un disociācijas pakāpes, kas ir nelielas. Jāņem vērā arī daļēja sāļu hidrolīze.

Medus pH un īpatnējās elektrovadītspējas saistību parāda 3. attēls.

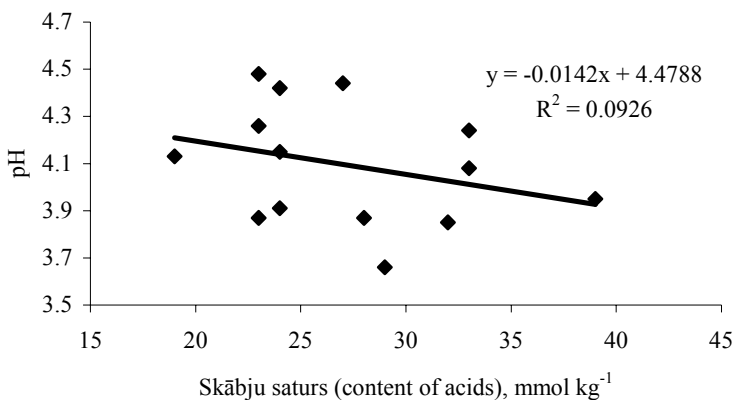


3. att. Medus pH un īpatnējās elektrovadītspējas savstarpējā saistība.
 Fig. 3. Correlation between pH and specific conductivity of honey.

3. attēla dati parāda, ka starp medus pH un īpatnējo elektrovadītspēju novērojama vidēja korelācija. 3. attēlā atspoguļotais modelis īpatnējās elektrovadītspējas izmaiņas atkarībā no medus pH spēj izskaidrot par 54%.

Šī korelācija izskaidrojama ar to, ka medū esošo sāļu saturs nosaka medus elektrovadītspēju. Savukārt no sāļu un medū esošo skābju satura atkarīgs medus pH. Medus elektrovadītspēju nosaka galvenokārt stiprie elektrolīti, pamatā sāļi. Savukārt medus pH veidošanā zināmu ieguldījumu dod gan skābes (pārsvarā vājie elektrolīti), gan hidrolizēti sāļi.

Kopējā skābju satura un pH saistību parāda 4. attēls.



4. att. Kopējā skābju satura medū un pH savstarpējā saistība.
 Fig. 4. Correlation between content of total acids and pH of honey.

4. attēla dati uzrāda, ka nepastāv korelācija starp skābju saturu medū un medus pH, par ko liecina determinācijas koeficienta lielums, kā arī hipotēzes, ka taisnes virziena koeficients ir vienāds ar nulli apstiprināšanās.

Tam ir izskaidrojums, jo medus satur dažādas organiskās skābes ar mazām disociācijas konstantēm (K), piemēram, 20 °C temperatūrā etiķskābei $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$; sviestskābei $K = 1,51 \cdot 10^{-5}$; pienskābei $K = 1,37 \cdot 10^{-4}$; skudrskābei $K = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Tā kā medū esošās organiskās skābes ir vājas un arī to kopējais saturs ir neliels, tikai 0,3 – 0,4%, tad skābju daba un to saturs maz ietekmē medus pH.

5. Medus oksidēšanās – reducēšanās potenciāls

Medus oksidēšanās – reducēšanās potenciālu dažādiem medus paraugiem atspoguļo 7. tabula.

Medus oksidēšanās – reducēšanās potenciāls
Oxidation – reduction potential of honey

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Redokspotenciāls, Redoxpotential, E_H, mV
Dažādu ziedu Various flowers	Ventspils rajons Ventspils district	80 ± 3
Dažādu ziedu Various flowers	Saldus rajons Saldus district	70 ± 3
Meža ziedu Wild flowers	Saldus rajons Saldus district	183 ± 5
Meža ziedu Wild flowers	Dobeles rajons Dobele district	75 ± 3
Rapšu ziedu Rape flowers	Rīgas rajons Riga district	125 ± 5
Griķu ziedu Buckwheat flowers	Dobeles rajons Dobele district	145 ± 5
Kumelīšu ziedu Camomile flowers	Saldus rajons Saldus district	142 ± 5
Viršu ziedu Heather – blossom	Dobeles rajons Dobele district	72 ± 5
Liepziedu Lime – blossom	Ungārija Hungary	140 ± 5
Dažādu ziedu Various flowers	Ungārija Hungary	56 ± 3
Akāciju ziedu Acacia flowers	Ungārija Hungary	73 ± 3

7. tabulas dati rāda, ka analizēto medus paraugu oksidēšanās – reducēšanās potenciāli ir dažādi. Atsevišķām medus paraugu šķirnēm ir atšķirīgs redokspotenciāls. Daži autori (Заикина, 1999; Чепурной, 2002) izsaka viedokli, ka medus oksidēšanās – reducēšanās potenciālu varētu izmantot medus šķirņu identificēšanā.

Tomēr mūsu iegūtie rezultāti to apstiprina tikai daļēji, jo dažu atšķirīgu medus šķirņu oksidēšanās – reducēšanās potenciāli ir līdzīgi.

6. Medus termiskā apstrāde un enzīmu aktivitāte

Pašlaik LR un ES standartos medus svaiguma un iespējamās medus termiskās apstrādes novērtēšanai tiek lietota HMF (hidroksimetilfurfurola) saturs un amilāžu aktivitātes noteikšana medū.

8. tabulā atspoguļota amilāžu aktivitāte un tās izmaiņas medū uzglabāšanas laikā dažādos Latvijā ievāktā medus paraugos, kā arī dažos Vācijas un Dānijas medus paraugos.

8. tabula/ Table 8

Amilāžu aktivitāte un tās izmaiņa medus uzglabāšanas laikā
Activity of amylases and its changes during storage of honey

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšanas vieta Place of gathering	Amilāžu aktivitāte (svaigs medus) Activity of amylases (fresh honey)	Amilāžu aktivitāte (pēc 48 mēnešiem) Activity of amylases (after 48 month)
Meža ziedu Wild flowers	Cēsu rajons Cesis district	28.6 ± 0.8	12.8 ± 0.5
Izslases ziedu Selected flowers	Cēsu rajons Cesis district	19.5 ± 0.6	8.5 ± 0.5
Meža ziedu Wild flowers	Jēkabpils rajons Jekabpils district	21.2 ± 0.6	9.1 ± 0.5
Pavasara ziedu Spring flowers	Jēkabpils rajons Jekabpils district	17.5 ± 0.6	6.3 ± 0.5
Pavasara ziedu Spring flowers	Alūksnes rajons Aluksne district	22.0 ± 0.7	11.0 ± 0.5
Dažādu ziedu Various flowers	Saldus rajons Saldus district	23.5 ± 0.6	10.7 ± 0.5
Viršu ziedu Heather– blossom	Saldus rajons Saldus district	35.7 ± 0.9	13.9 ± 0.5
Piņņu ziedu Dawdelion flowers	Madonas rajons Madona district	30.8 ± 0.8	14.6 ± 0.5
Liepziedu Lime – blossom	Dobeles rajons Dobele district	24.0 ± 0.6	12.0 ± 0.5
Dažādu ziedu Various flowers	Dānija Denmark	10.6 ± 0.5	5.1 ± 0.4
„Langneses”	Vācija Germany	7.2 ± 0.5	2.9 ± 0.3
Liepziedu Lime – blossom	Vācija Germany	10.1 ± 0.5	3.2 ± 0.4

8. tabulas dati atspoguļo, ka amilāžu aktivitāte visos Latvijas analizētajos medus paraugos atbilst medus kvalitātes novērtēšanas normām,

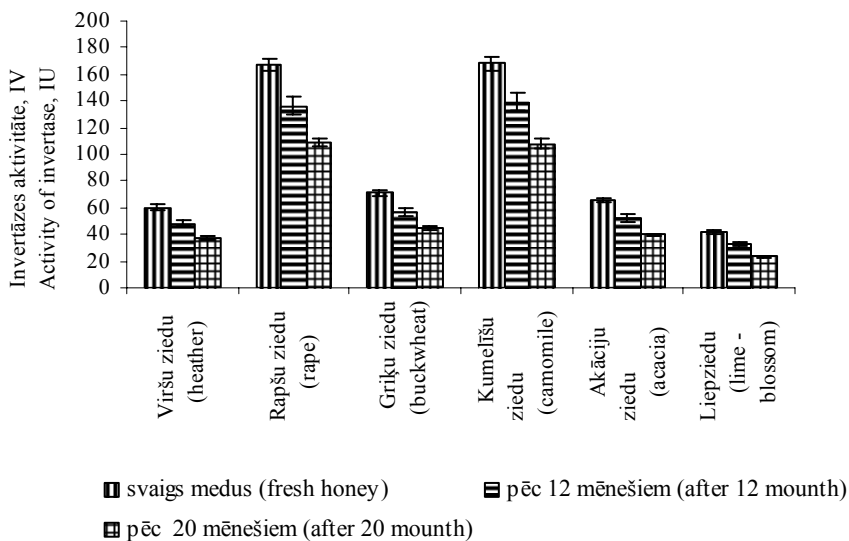
kas nosaka, ka diastāzes skaitlis (amilāžu aktivitāte) nedrīkst būt mazāks par astoņi.

Salīdzinot ievestā medus paraugu analīžu datus (Dānija un Vācija), redzams, ka amilāžu aktivitāte šo paraugu medū ir maza. Tas izskaidrojams ar iespējamo ilgstošo medus uzglabāšanu vai termisko apstrādi.

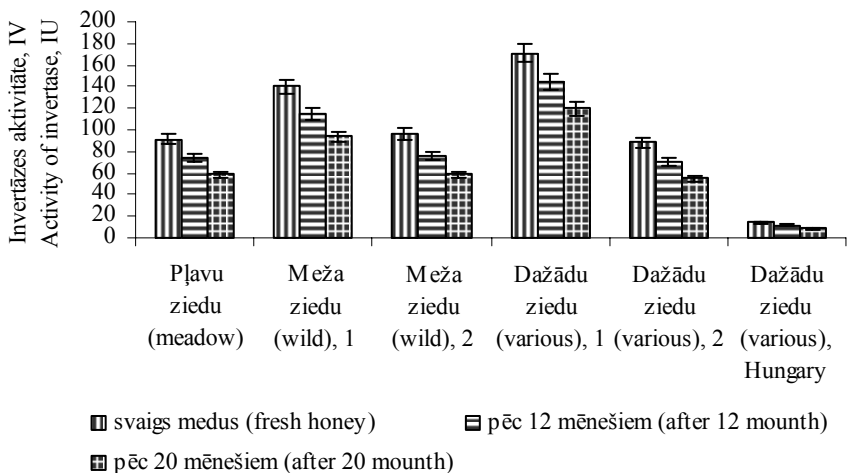
Medus uzglabāšanas ietekmi uz amilāžu aktivitāti raksturo tās samazinājums no 2 – 2,5 reizēm pēc 48 mēnešu uzglabāšanas. Analizēto medus paraugu amilāžu aktivitātes lielumi labi saskan ar literatūrā dotajiem datiem.

„Starptautiskajā medus komisijā” norit diskusijas par enzīma invertāzes aktivitātes noteikšanas ieviešanu medus kvalitātes novērtēšanai amilāžu aktivitātes noteikšanas vietā.

Invertāzes aktivitātes izmaiņas medū uzglabāšanas laikā parādītas 5. a, 5. b attēlos.



5. a att. Invertāzes aktivitātes izmaiņas medu uzglabājot.
Fig. 5.a. Changes of invertase activity during storage of honey.



5. b att. Invertāzes aktivitātes izmaiņas medu uzglabājot.
 Fig. 5. b. Changes of invertase activity during storage of honey.

Kā redzams no 5. a un 5. b attēliem, invertāzes aktivitāte pēc medus 12 mēnešu uzglabāšanas vidēji samazinās 1,25 reizes, bet pēc 20 mēnešu uzglabāšanas – vidēji 1,6 reizes. Tas liecina, ka invertāzi, tāpat kā amilāzes var izmantot medus kvalitātes raksturošanā.

Pēc „Starptautiskās medus komisijas” ieteikumiem invertāzes aktivitātei svaigā un termiski neapstrādātā medū jābūt lielākai par 73 invertāzes vienībām (IV). Pētītajā Latvijas medū invertāzes aktivitāte ir lielāka par 73 IV, kas liecina par pētītā medus augsto kvalitāti.

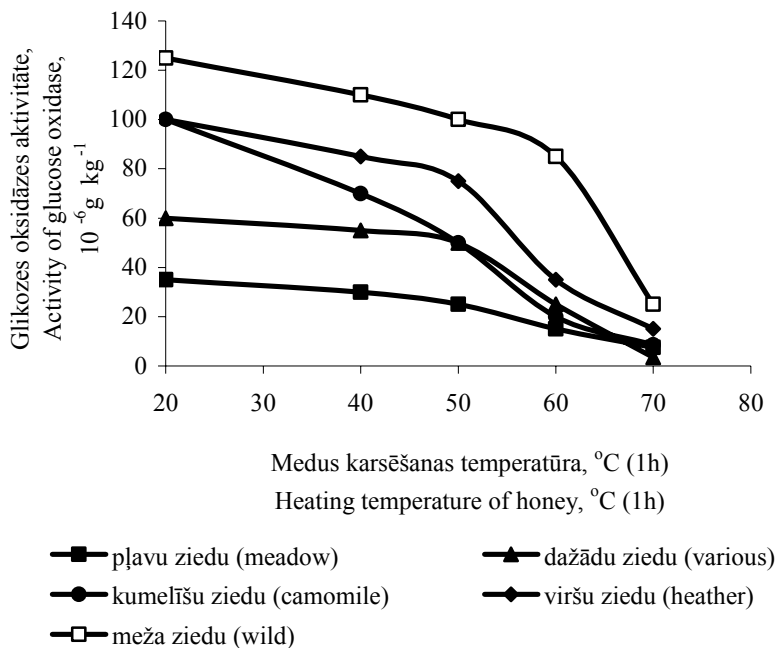
Pētītajām medus šķirnēm invertāzes aktivitāte atbilst arī literatūrā dotajiem datiem svaigam un termiski neapstrādātam medum.

Veikto pētījumu rezultāti ļauj secināt, ka invertāzes aktivitātes noteikšanu ir lietderīgi ieviest medus kvalitātes novērtēšanas standartos, lai raksturotu medus svaigumu un dabiskumu. Lai raksturotu medus kvalitāti, amilāžu vietā labāk lietot invertāzi, jo invertāze daudz straujāk zaudē savu aktivitāti medu uzglabājot.

Medus kvalitāti var raksturot arī nosakot glikozes oksidāzes aktivitāti. Glikozes oksidāze ir viens no galvenajiem medus enzīmiem, tā ir ļoti jutīga pret medus termisko apstrādi. Glikozes oksidāzes aktivitātes noteikšana palīdzētu ierobežot medus viltošanas iespējas, jo, kā zināms, ir gadījumi, kad atbilstošas amilāžu aktivitātes nodrošināšanai medū tā tiek mākslīgi pievienota.

Glikozes oksidāze oksidē glikozi par glikonskābi un kā blakus produkts rodas ūdeņraža peroksīds. Glikozes oksidāzes aktivitātes mērs ir ūdeņraža peroksīda μg skaits, kas tiek izdalīts no viena grama medus vienas stundas laikā 20 °C temperatūrā.

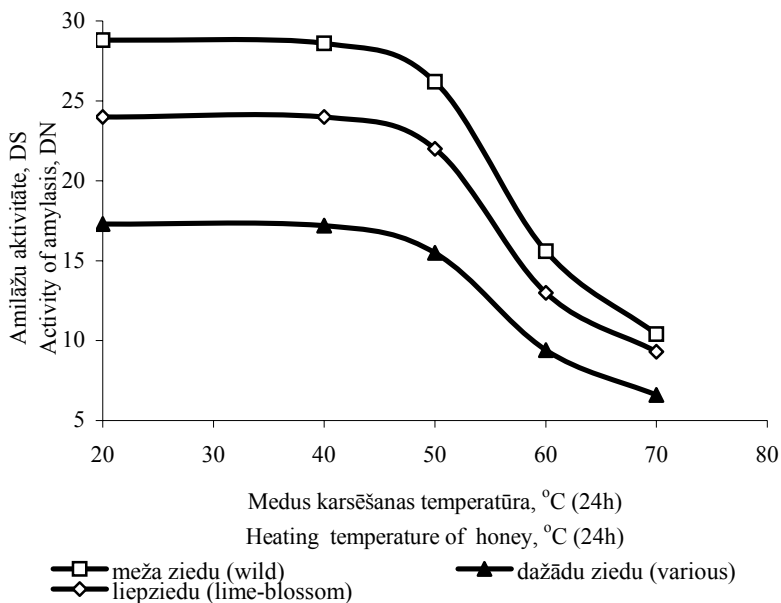
Glikozes oksidāzes aktivitātes izmaiņas atkarībā no medus karsēšanas temperatūras parādītas 6. attēlā.



6. att. Glikozes oksidāzes aktivitātes izmaiņas medu karsējot.
Fig. 6. Changes of glucose oxidase activity during thermal treatment of honey.

Kā redzams 6. attēlā, glikozes oksidāzes aktivitāte samazinās jau sākot medus karsēšanu, bet ievērojams samazinājums sākas 50 °C temperatūrā. Karsējot medu 70 °C temperatūrā vienu stundu, glikozes oksidāzes aktivitāte samazinās 2,5 – 10 reizes. Tas liecina, ka medus kvalitātes novērtēšanu var veikt, nosakot glikozes oksidāzes aktivitāti.

Kopējo amilāžu aktivitātes izmaiņas, medu termiski apstrādājot, parāda 7. attēls.



7. att. Kopējo amilāžu aktivitātes izmaiņas medu karsējot.
 Fig. 7. Changes of total amylase activity during thermal treatment of honey.

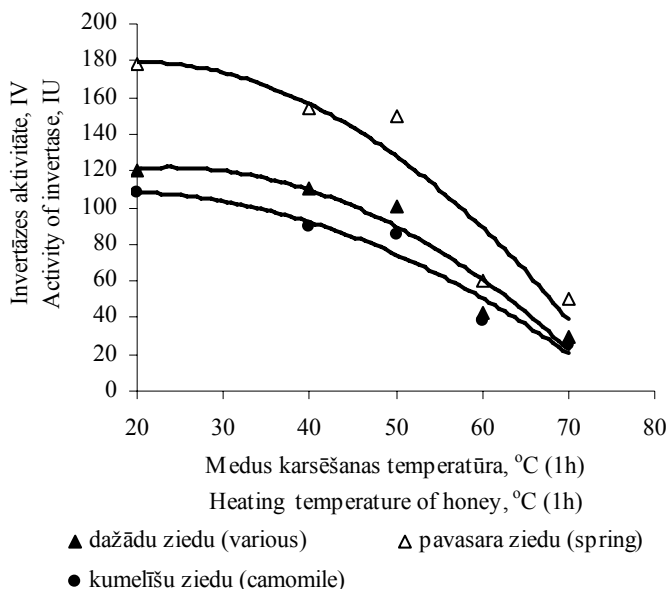
Eksperimentāli noteikts, ka medus karsēšana līdz 40 °C temperatūrai praktiski nemaina kopējo amilāžu aktivitāti.

Sākot ar 50 °C temperatūru kopējo amilāžu aktivitātes izmaiņas notiek straujāk.

Kopējo amilāžu aktivitātes noteikšanu plaši lieto medus iespējamās termiskās apstrādes novērtēšanā. To atspoguļo arī 7. attēls. Redzams, ka amilāžu aktivitātes strauja samazināšanās notiek ap 50 °C, kas ļoti sakrīt ar literatūrā dotajām temperatūrām. 7. attēla dati liecina, ka 60 °C temperatūrā amilāžu aktivitāte samazinās vidēji 1,8 reizes.

Kā var redzēt no 7. attēla, amilāžu aktivitāte sāk strauji samazināties tikai no 50 °C temperatūras, medu karsējot pat 24 stundas. Tādēļ ir aktuāla invertāzes aktivitātes noteikšana, par ko diskutē arī „Starptautiskajā medus komisijā”.

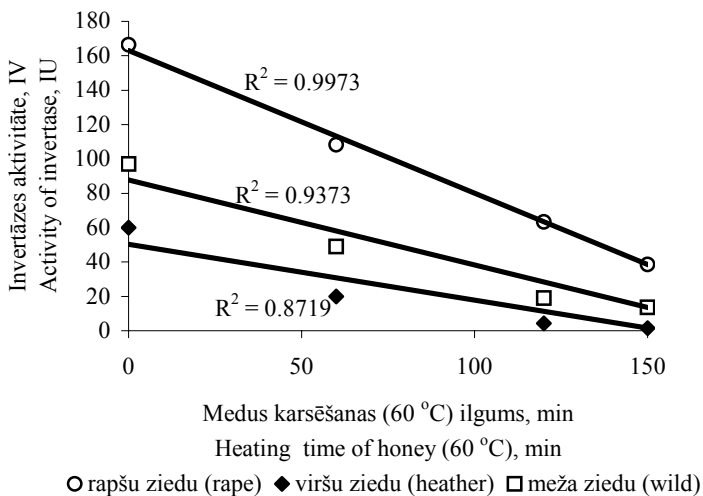
Iegūtie dati par invertāzes aktivitātes izmaiņām, medu karsējot, apkopoti 8. attēlā.



8. att. Invertāzes aktivitātes izmaiņas medu karsējot.
 Fig. 8. Changes of invertase activity during thermal treatment of honey.

Kā parāda 8. attēls, invertāzes aktivitāte ir daudz jutīga pret medus termisko apstrādi. Invertāzes aktivitātes straujas izmaiņas notiek, sākot no 50 °C temperatūras, t.i., tāpat kā amilāžu aktivitātes izmaiņas. Tomēr invertāze ir jutīgāka kā amilāzes. Medu karsējot 24 h 60 °C temperatūrā, amilāžu aktivitāte samazinās 1,8 – 1,9 reizes, savukārt medu karsējot tai pašā temperatūrā tikai vienu stundu, invertāzes aktivitātes samazinājums attiecīgi ir divas līdz trīs reizes. Šie novērojumi pamatā sakrīt ar literatūrā dotajiem datiem.

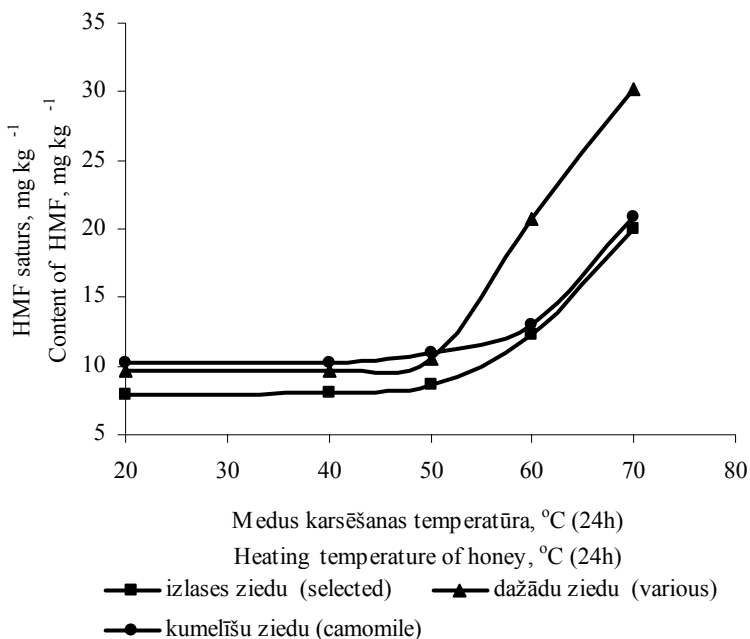
Invertāzes aktivitātes izmaiņas karsēšanas laikā dažādu šķirņu medū, veicot termisko apstrādi 60 °C temperatūrā, ir visai atšķirīgas. To parāda 9. attēls.



9. att. Invertāzes aktivitātes izmaiņas atkarībā no medus karsēšanas ilguma.
 Fig. 9. Changes of invertase activity depending from heating time of honey.

9. attēls apstiprina invertāzes aktivitātes jutīgumu pret medus termisko apstrādi. Invertāze ir ievērojami jutīgāka, salīdzinot ar amilāzēm. Tādēļ invertāzes aktivitātes noteikšanu var ieteikt medus kvalitātes raksturošanai.

HMF saturs izmaiņās medus karsēšanas laikā dažādās temperatūrās parāda 10. attēls.



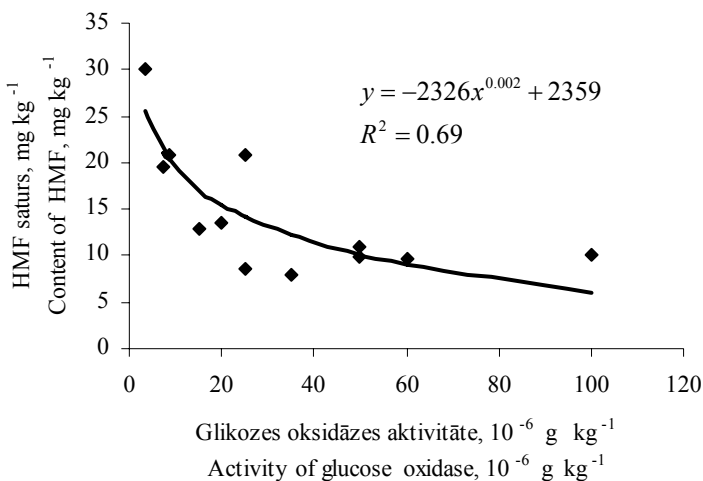
10. att. Karsēšanas temperatūras ietekme uz HMF saturu medū.
 Fig. 10. Influence of the heating temperature on the content of HMF in honey.

Pētot HMF veidošanās dinamiku atkarībā no medus karsēšanas temperatūras, novērots, ka sākot ar 50 °C temperatūru HMF saturs medū izmaiņas notiek visstraujāk, to atspoguļo 10. attēls.

Darba rezultātā secināts, ka glikozes oksidāzes, kopējo amilāzi un invertāzes aktivitāšu, kā arī HMF saturs medū straujās izmaiņas karsēšanas rezultātā sāk notikt temperatūrā ap 50 °C.

Tas ir apstiprinājums glikozes oksidāzes aktivitātes medū noteikšanas lietderīgumam. Iegūtie rezultāti apliecina, ka glikozes oksidāzes aktivitāti var izmantot medus kvalitātes novērtēšanā.

Saistību starp HMF saturu medū un glikozes oksidāzes aktivitāti parāda 11. attēls.



11. att. HMF saturs medū un glikozes oksidāzes aktivitātes savstarpējā saistība.
 Fig. 11. Correlation between content of HMF and activity of glucose oxidase in honey.

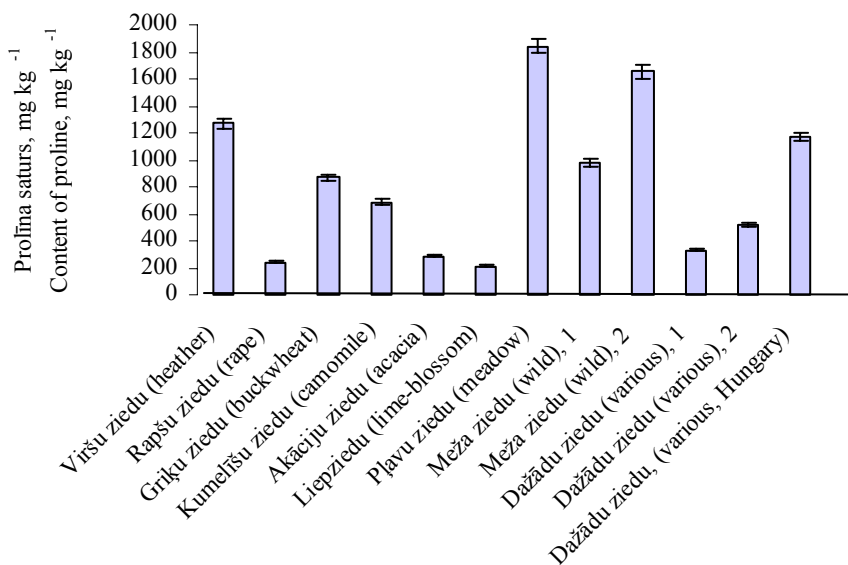
Kā parāda 11. attēla dati, jo mazāks HMF saturs medū, jo attiecīgi lielāka glikozes oksidāzes aktivitāte. Tas papildus apstiprina glikozes oksidāzes izmantošanas iespēju medus kvalitātes novērtēšanā. Tā, piemēram, ja rodas šaubas par medus kvalitāti, tad vajadzētu noteikt glikozes oksidāzes aktivitāti, kurai pēc mana ieteikuma vajadzētu būt lielākai par $35 \mu\text{g kg}^{-1}$. Ja medus glikozes oksidāzes aktivitāte ir mazāka par $35 \mu\text{g kg}^{-1}$, tad medus ir vai nu termiski apstrādāts, vai arī ilgstoši uzglabāts.

7. Prolīna saturs medū

Viens no medus kvalitātes novērtēšanas rādītājiem, par kuru diskutē „Starptautiskajā medus komisijā”, ir prolīna saturs medū.

Prolīns ir viena no medus galvenajām aminoskābēm. Tā kalpo kā medus dabiskuma raksturotājs.

12. attēls parāda aminoskābes prolīna saturu dažādās medus šķirnēs.



12. att. Prolīna saturs medū.
Fig. 12. Content of proline in honey.

Kā redzams no 12. attēla, prolīna saturs pētītajos Latvijas medus paraugos mainās plašā intervālā (240 – 1800 mg kg⁻¹). Tas pārsniedz “Starptautiskās medus komisijas” ieteikto minimāli nepieciešamo (180 mg kg⁻¹) prolīna daudzumu, lai medu uzskatītu par dabīgu. Iegūtie rezultāti liecina, ka visi analizētā medus paraugi ir dabīgs bišu medus.

8. Lizocīma saturs medū

Ir zināms, ka ziedputekšņi satur lizocīmu. Bet ziedputekšņi ir viena no medus sastāvdaļām. Tas liecina par iespējamo lizocīma klātbūtni arī medū. Pētījumu rezultātā noteiktais lizocīma saturs (aktivitāte) medū apkopots 9. tabulā.

Lizocīma saturs medū
Content of lysozyme in honey

Medus paraugs Sample of honey	Ievākšans vieta Place of gathering	Lizocīma saturs, $\mu\text{g g}^{-1}$ Content of lysozyme, $\mu\text{g g}^{-1}$
Griķu ziedu Buckwheat flowers	Saldus rajons Saldus district	2.2 ± 0.6
Viršu ziedu Heather – blossom	Saldus rajons Saldus district	1.6 ± 0.2
Viršu ziedu Heather – blossom	Dobeles rajons Dobele district	1.6 ± 0.2
Kumelīšu – liepu ziedu Camomile – lime – blossom	Saldus rajons Saldus district	2.4 ± 0.4
Rapšu ziedu Rape flowers	Dobeles rajons Dobele district	1.4 ± 0.3
Meža ziedu Wild flowers	Dobeles rajons Dobele district	2.5 ± 0.2
Dažādu ziedu Various flowers	Dobeles rajons Dobele district	1.9 ± 0.4
Rudens ziedu Autumn flowers	Bauskas rajons Bauska district	1.8 ± 0.2
Pavasara ziedu Spring flowers	Bauskas rajons Bauska district	1.7 ± 0.2

Ekspierimentāli noteiktie dati liecina, ka visi pētītie medus paraugi satur lizocīmu. Tā kā lizocīmu medū ienes bites ar saviem siekalu dziedzeriem, kā arī tas medū nonāk ar ziedputekšņiem, lizocīms var tikt lietots kā medus kvalitātes raksturotājs.

Līdz šim literatūrā nav sastopami dati par lizocīma saturu medū. Tiek norādīts tikai lizocīma saturs ziedputekšņos.

Lizocīms ir viens no faktoriem, kas medum piešķir antibakteriālas īpašības. Lizocīmam ir arī imunoloģiska nozīme.

SECINĀJUMI

1. Invertāze ir labāka medus termiskās apstrādes un tā uzglabāšanas laika raksturotāja, salīdzinot ar amilāzēm, jo tā ir jutīgāka attiecībā uz medus termisko apstrādi un tā uzglabāšanu.
2. Prolīns izmantojams kā medus dabiskuma raksturotājs, jo tas ir viena no medus galvenajām aminoskābēm.

3. Glikozes oksidāze ir laba medus termiskās apstrādes raksturotāja. Tā ir jutīgāka salīdzinot ar amilāzēm. Svaigā un termiski neapstrādātā medū glikozes oksidāzes aktivitāte ir lielāka par $35 \mu\text{g kg}^{-1}$.
4. Izstrādāta jauna, modificēta lizocīma noteikšanas metode medū.
5. Pirmo reizi Latvijas medus paraugos noteikta invertāzes, glikozes oksidāzes, lizocīma aktivitāte un prolīna saturs.
6. Minerālvielu saturs medū un īpatnējās elektrovadītspējas saistības modeli var izmantot aptuvenai minēto parametru vērtību prognozēšanai, zinot vienu no tiem.
7. Pētītie medus paraugi satur smagos metālus, tāpēc jāatjauno smago metālu saturs noteikšana medū tā kvalitātes novērtēšanai.
8. Analizētajiem Latvijas medus paraugiem invertāzes aktivitāte lielāka par 73 invertāzes vienībām un prolīna saturs lielāks par 180 mg kg^{-1} , kas liecina par medus labo kvalitāti.
9. Medus ievākuma gadam nav būtiskas ietekmes uz vidējo saharozes, reducējošo cukuru, ūdens un skābju saturu medū.

OBJECT AND TOPICALITY OF THE RESEARCH

Honey is wonderful natural product, created with participation of herbs, plants and honey bees (*Apis mellifera*). This outstanding product has high-value qualities both of foodstuff and remedy. Honey consists of different carbohydrates. The main components are glucose, fructose, saccharose, maltose. The mentioned carbohydrates are rapidly absorbed in human body. Additionally to the mentioned honey contains other useful substances, like enzymes (ferments) – invertase, amylase, glucose oxidase, catalase, lipase etc., organic acids – gluconic acid, apple acid, tartaric acid, citric acid etc., vitamins – B₁, B₂, B₆, PP, C etc., micro- and macroelements – K, Ca, Na, Mg, Fe etc. That is the reason of high nutritional value as well as remedial properties of honey.

Joining European Union Latvia has to harmonize the food quality assessment with EU requirements. Nevertheless we have to notice that the existing norms for quality assessment of honey are partly out – of - date, and the requirements included in the norms are insufficient for objective appraisal of the quality of honey. Therefore implementation of new indicators for appraisal of the quality of honey is necessary, and it is item of discussions on “International Honey Commission”.

The discussed in the over mentioned Commission new parameters for assessment of the quality of honey are “activity of invertase” and “content of proline”.

Invertase is more sensitive to thermal treatment of honey as amylases. Invertase is losing faster its activity during storage of honey too. Invertase as indicator of the quality of honey is more complicated to fake, therefore it is more reliable and accurate indicator of the quality of honey.

Proline is one of the main amino acids of honey. Determination of this amino acid could be an indicator of unaffectedness of honey. Therefore determination of proline is substantial mean for quality control of honey.

The indicators of honey’s quality offered by us are determination of “activity of glucose oxidase” and “content of lysozyme” in honey.

In presence of glucose oxidase glucose is oxidised to gluconic acid creating hydrogen peroxide in equimolecular amount as a by-product. The amount of produced hydrogen peroxide characterizes the activity of glucose oxidase.

Lysozyme is an enzyme having great importance as anti bacterial and immunological substance. Lysozyme is present in pollen, so it should be present in honey too. Therefore the content of lysozyme could characterize the quality of honey.

The aim of the research – to evaluate the existing and discussed alternative (invertase and proline) quality indicators of honey, as well as to elaborate and to appropiate new indicators for quality determination of honey.

The following tasks were set forward to achieve the target of the research:

1. To characterise the activity of main honey enzymes – invertase, glucose oxidase and amylases – in honey gathered in Latvia;
2. To estimate the content of proline (one of the main amino acids in honey) in honey gathered in Latvia;
3. To analyze correlations between different physico – chemical parameters of honey gathered in Latvia;
4. To elaborate modified method for determination of quantity of lysozyme in honey, as lysozyme is present in pollen and therefore should be present in honey;
5. To explore change in content of HMF during thermal treatment of honey, to compare sensitivity of this parameter with other thermally sensitive parameters of honey;
6. To assess the main constituents of honey gathered in Latvia and to provide mathematical analysis of the obtained results.

Novelties of the research

In this research:

1. The activity of invertase for characterization of honey's quality was evaluated, as invertase is more sensitive to thermal treatment if compared with amylases;
2. For the first time the invertase activity was determined for honey gathered in Latvia;
3. For characterization of the quality of honey the suitability of determination of proline was evaluated, as natural honey contains proline;
4. For the first time the content of proline was determined for honey gathered in Latvia;
5. Determination of activity of glucose oxidase was appropiated for appraisal of the thermal treatment of honey as glucose oxidase is more sensitive to thermal treatment if compared with amylases;
6. For the first time the content of glucose oxidase was determined for honey gathered in Latvia;
7. The influence on honey's quality of different physical and chemical parameters: pH, total content of acids, conductivity, content of mineral substances – was explored as well as their

- mutual relationship with aim to forecast the value of separate physical and chemical parameters;
8. Modified method for determination of lysozyme in honey was evaluated, as lysozyme should be present in honey;
 9. For the first time the content (activity) of lysozyme was determined for honey gathered in Latvia.

Approbation of the scientific work

The analyses of the research work have been presented at 16 international scientific conferences and symposium in Czech Republic, Poland, Romania, Russia, and in Latvia.

The results of the scientific work are reflected in 14 scientific publications in the Latvian, German, English and Russian languages, four of which are issued in an edition approved by the Latvia Scientific Council (the list of publications and attended conferences see on pages 6 – 10).

MATERIALS AND METHODS

The venues of research

Research was carried out within 2000 – 2006. Analyses were done in laboratories of the Chemistry department of Latvian Agriculture University and Chemistry laboratories of the State Health Agency.

The object of research

Different samples of honey gathered in different parts of Latvia, as well as some imported honey's samples were analyzed. The samples were:

- honey of various flowers – Saldus district, “Berzini” of Blidene forestry; Dobele district, “Lielvaiceni” of Vitini rural municipality; Ventspils district; Cesis district; Riga district;
- honey of lime – blossom – Saldus district, “Berzini” of Blidene forestry; Dobele district, “Lielvaiceni” of Vitini rural municipality;
- honey of heather – blossom – Saldus district, “Berzini” of Blidene forestry; Dobele district, “Lielvaiceni” of Vitini rural municipality;
- honey of wild flowers – Saldus district; Jekabpils district (Viesite); Dobele district, “Lielvaiceni” of Vitini rural municipality;
- honey of rape flowers – Riga district;
- honey of buckwheat flowers – Dobele district, “Lielvaiceni” of Vitini rural municipality;

- honey of meadow flowers – Jekabpils district (Viesīte);
- honey of camomile flowers – Saldus district, “Berzīni” of Blidene forestry;
- honey of spring flowers – districts of Alūksne and Rēzekne;
- honey of selected flowers (sweet clover, buckwheat and phacelia) – “Kalna – Smizes” of Cēsis district;
- honey of various flowers – Germany, Hungary, Denmark;
- honey of lime – blossom – Hungary, Germany;
- honey of acacia flowers – Hungary;
- honey “Langneses” – Germany.

Samples of fresh honey with a special sign “Made in Latvia” were applied in “Latvijas Bite” shops.

Standard methods (Table 1), as well as methods from literature (Table 2) were used for quality assessment of honey. For determination of lysozyme the method elaborated (modified) by us was used. Principle of this method is ability of lysozyme hydrolysed cell walls of *Mycrococcus lysodeikticus*.

There were prepared series of standard solutions of lysozyme. After their action on substrate of *Mycrococcus lysodeikticus* absorption of light was measured and calibration curve was constructed. After action of honey’s solution on substrate the light absorption of solution was determined. Lysozyme content was calculated from calibration curve.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Content of reducing sugars and saccharose in honey depending from the year of gathering

The main sugars in honey are glucose, fructose and saccharose. Glucose and fructose are the main reducing sugars of honey, and their content in average is from 31,3% until 38,2%. Exemption is leave honey having lower content of reducing sugars. On the other hand the content of saccharose depends from the degree of ripeness of honey.

There is an opinion about essential dependence of honey’s composition depending of seasonality. Our observations are disclosed in Table 3.

The content of reducing sugars and saccharose in the analysed samples of honey and its dependence from the year of gathering are summarized in Table 3.

To analyse the influence of the year of gathering of honey on the content of reducing sugars, saccharose test of Mann – Witney was used, as

data set analyzed had one quantitative conditional indication, and independent indication was a qualitative one.

Influence of the year of gathering on content of reducing sugars in honey.

Analysis of the data obtained shows that in two different years of gathering the average content of reducing sugars has no essential disparity: materiality level $\alpha = 0.01$ ($p = 0.607 > \alpha = 0.01$).

Influence of the year of gathering on content of saccharose in honey.

Analysis of the data obtained shows that in two different years of gathering the average content of saccharose has no essential disparity: materiality level $\alpha = 0.01$ ($p = 0.486 > \alpha = 0.01$).

The analysis of the data obtained leads to conclusion that there is no essential influence of the year of gathering of honey on content of reducing sugars and saccharose in honey.

The content of reducing sugars is differentiated in quality standards of flowers and honeydew honey. Standards of EU and *Codex Alimentarius* require the following: in flower's honey it has to be ≥ 60 g/100 g, in honeydew honey it has to be ≥ 45 g/100 g. The same content (≥ 45 g/100 g) of these sugars has to be in blends of both flower and honeydew honey.

In both standards the norm of saccharose is required to be no more than 5%. In some sorts of honey the saccharose content can be higher. So in honey from lucerne and citric plant saccharose content can achieve 10%, and in honey from lavender even 15%.

The data of our analyses give evidence that content of reducing sugars and saccharose in explored honey's samples complies with requirements of quality standards of EU and LR for honey, as well as they correspond to data given in the literature.

2. Total acids and water content in honey depending from the year of gathering

Honey contains different acids, having very different constants of dissociations. Therefore both active acidity (pH) and total acidity are parameters characterizing quality of honey. Total acidity of honey is determined by acids, salts, minerals, proteins and carbon dioxide included in the content of honey. High water content in honey can promote possible fermentation and mould growth resulting in increase of acid content in honey.

Total content of acids and water in analyzed honey samples is shown in Table 4. These data were used for establishing the differences in total water

content and acidity depending of the year of gathering. Mann – Witney’s test was used for analysis of data.

Dependence of the year of gathering on water content in honey

Analysis of the data obtained shows that in two different years of gathering the average content of water has no essential disparity: materiality level $\alpha = 0.01$ ($p = 0.081 > \alpha = 0.01$).

Dependence of the year of gathering on total acids content in honey

Analysis of the data obtained shows that in two different years of gathering the average acids content in honey has no essential disparity: materiality level $\alpha = 0.01$ ($p = 0.448 > \alpha = 0.01$).

The analysis of the data obtained leads to conclusion that there is no essential influence of the year of gathering of honey on content of water and acids in honey.

According to standards of EU and LR content of free acids in honey should be no more then 50 mmol kg^{-1} . Industrial honey may have acids until 80 mmol kg^{-1} .

The upper limit for water content in honey according to EU and LR standards is 20%. If honey has more water, fermentation or mould growth can start easily. Higher water content (23%) is affordable in some sorts of honey, like honey of heather – blossom or clover.

The data of our analyses gives evidence that content of water and acids in explored honey’s samples complies with requirements of quality standards of EU and LR for honey, as well as they correspond to data given in the literature.

3. Content of heavy metals in honey

Intake of higher amounts of heavy metals with food (including honey) may result in diseases of different origin or in disturbances of nerve system. Therefore the control of content of heavy metals is essential.

The results obtained testify that heavy elements are present in honey and have wide interval of concentrations: Cr $0,10 - 0,28 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn $0,70 - 1,57 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb $0,142 - 0,310 \text{ mg kg}^{-1}$; Cd $0,003 - 0,023 \text{ mg kg}^{-1}$; Cu $1,00 - 2,40 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni $0,09 - 1,16 \text{ mg kg}^{-1}$; Mn $1,40 - 11,90 \text{ mg kg}^{-1}$.

Content of heavy metals in explored honey’s samples gathered in Latvia at large corresponds to data given in the literature.

Current Latvian and EU standards are not mentioning any upper limits for content of heavy metals in honey. It should be reminded that such limits existed for some of heavy metals in previous Latvian standards.

The results obtained lead to conclusion about necessity to include control of heavy metals in quality standards of honey.

4. Correlation analysis of different physical – chemical parameters of honey

The correlation analysis for different physico – chemical parameters of honey was performed in this research. The parameters explored are shown in Tables 5 and 6.

As follows from the data in Table 5, pH of analyzed samples is within range 3,66 – 4,48. If we compare the average pH of honey gathered in Latvia (it is ~ 4,1) with samples of exported honey, we may conclude there is no significant difference.

The results of our research leads to conclusion that total acidity of honey corresponds to quality standards of EU and Latvia (<50 mmol kg⁻¹), and it is similar to data about pH and total acidity of honey given in literature.

Data in Table 6 give evidence that specific conductivity of honey samples gathered in Latvia is within range 234 – 560 $\mu\text{S cm}^{-1}$. It corresponds to quality standard of EU requiring the specific conductivity less then 800 $\mu\text{S cm}^{-1}$ for solutions of 20 g honey in 100 ml water.

Data from Tables 5 and 6 were used for analysis of different correlations of physico – chemical parameters of honey.

The relationship between the content of mineral substances and specific conductivity is shown on Fig. 1. The data show good correlation between both parameters. Coefficient of correlation between the content of mineral substances and specific conductivity is 93% if model applied in Fig. 1 is used. It means that this model can be used for approximate forecast of the content of mineral substances or specific conductivity of honey if one of parameters has been determined.

Different salts present in honey make the main part if its mineral substances. Rather good correlation in linear relationship between the content of mineral substances in honey and specific conductivity is in good accordance with data of literature too.

The relationship between the content of mineral substances and pH of honey is shown on Fig. 2. The data show that there is a correlation between both parameters. Coefficient of correlation between the content of mineral substances and pH is 57% if model applied in Fig. 2 is used.

pH of honey is determined by constants of dissociation and level of dissociation of acids present in honey. These both parameters have rather low values. Partly hydrolysis of salts has to be taken in account too.

The relationship between pH and specific conductivity of honey is shown on Fig. 3. The data show that there is an average correlation between

both parameters. Coefficient of correlation between the pH and specific conductivity is 54% if model applied in Fig. 3 is used.

This correlation can be explained if we assume that salts present in honey are the reason for conductivity. On the other hand salts and acids present in honey partly determine pH of honey. Conductivity is determined mostly by strong electrolytes (mainly salts). On the other hand pH of honey is determined both by acids (mainly weak electrolytes) and by hydrolysed salts.

The relationship between the total content of acids and pH of honey is shown on Fig. 4. The data show that there isn't correlation between both parameters. This conclusion is confirmed both by value of the coefficient of correlation, as well as by coefficient of slope equal to 0.

This finding has an explanation: the organic acids in honey have low coefficients of dissociation (K). So at 20 °C for acetic acid $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$; for butyric acid $K = 1,51 \cdot 10^{-5}$; for lactic acid $K = 1,37 \cdot 10^{-4}$; for formic acid $K = 1,77 \cdot 10^{-4}$. The organic acids present in honey are weak acids and their concentrations are low (only 0,3 – 0,4%). Because of that their nature and their concentration doesn't influence pH of honey.

5. Oxidation – reduction potential of honey

Oxydation – reduction potential (redox potential) determined for various samples of honey is shown in Table 7. According to these data redox potential differs for different sample, and one type of honey may have redox potential different from other type of honey. Some authors (Заикина, 1999; Чепурной, 2002) have expressed an opinion that redox potential could be used to identify type of honey.

Our results only partly confirm this opinion, as redox potentials of different types of honey may be very similar too.

6. Thermal treatment of honey and activity of enzymes

Currently, according to the standards of EU and Latvia, the freshness of honey and possible thermal treatment of it is appraised by determination of content of hydroxymethylfurfural (HMF) and activity of amylases.

The data about activity of amylases and its change during storage for honey samples gathered in Latvia, as well as honey imported from Germany and Denmark, are given in Table 8. We can recognize that all honey samples of Latvian origin correspond to quality norms requiring diastase number (amylases activity) to be not less then 8.

If we compare honey from Latvia and the imported ones, the amylases activity in the last is low. It may be result of long storage and possible thermal treatment of imported honey.

If honey has been stored during 48 months, the amylases activity reduces 2 – 2,5 times. Our results about amylases activity in honey are in good accordance with the literature data.

In “International Honey Commission” is discussing the implementation of determination of invertase activity instead of amylases activity for assessment of quality of honey.

Change of invertase activity during storage of honey is shown on Fig. 5a and 5b. As it can be recognized from the data shown, invertase activity reduces in average 1,25 times after 12 months storage, and in average 1,6 times after 20 months. Evidently invertase activity can be used for appraisal of the quality of honey in the same way as amylases activity is used.

According to recommendations of “International Honey Commission” the activity of invertase of fresh and thermally untreated honey should be over 73 Invertase Units (IU). The explored honey of Latvian origin was of high quality, as invertase activity in it was over 73 IU.

Our results about invertase activity in honey are in good accordance with the literature data about fresh and thermally untreated honey.

The results of our research lead to conclusion about usefulness of including in quality standards of honey the determination of invertase activity to characterise freshness and unaffectedness of honey. Invertase activity is better parameter then amylases activity, as invertase faster then amylases is losing its activity during storage.

Quality of honey can be characterised by determination of activity of glucose oxidase too. Glucose oxidase is one of the main enzymes in honey, and this enzyme is very sensitive to thermal treatment of honey. Determination of glucose oxidase could prevent falsification of honey, as in some cases amylases was added to honey to ensure the required amylases activity.

Glucose oxidase oxidizes glucose into gluconic acid producing hydrogen peroxide as a by – product. Measure of glucose oxidase activity is amount of hydrogen peroxide (in μg) produced by 1 g of honey at 20 °C within 1 hour.

The measurements of glucose oxidase activity changes after thermal treatment of honey are summarized in Fig. 6. We can recognize the decrease in glucose oxidase activity soon after start of thermal treatment, and more significant changes start at 50 °C. Heating of honey for 1 hour at 70 °C reduces the activity of glucose oxydase 2,5 – 10 times. This result certifies

that quality of honey can be characterised by determination of glucose oxidase activity.

Total changes in amylases activity after thermal treatment of honey are shown on Fig. 7.

The data of experiments on Fig. 7 show that heating of honey under 40 °C practically has no influence on total amylases activity. Starting from 50 °C the changes are more remarkable. Similar conclusions have been found in literature too. Heating at 60 °C (24 h) reduced the amylases activity in average 1,8 times.

As we can see from results on Fig. 7, activity of amylases starts to reduce only at 50 °C, even if heating lasts 24 hours. Therefore the determination of invertase activity discussed on “ International Honey Commission” is a topical problem.

The data of determination of invertase activity and its changes after heating of honey at different temperatures are shown on Fig. 8. We can recognize that invertase activity is much more sensitive to thermal treatment of honey. Remarkable changes of invertase activity start from 50 °C – the same as in case of amylases activity. Invertases are more sensitive than amylases however. So after heating of honey at 60 °C for 24 hours, the amylase activity reduces 1,8 – 1,9 times. Invertase activity reduced 2 – 3 times already after 1 hour at 60 °C. These data in general agree with data given in literature.

The changes of invertase activity in different types of honey after thermal treatment at 60 °C are rather different. The results of experiments are summarized on Fig. 9.

The general conclusion from these data is that invertase is much more sensitive to thermal treatment of honey than amylases, and invertase activity can be recommended as parameter for characterizing the quality of honey.

Investigation of dynamic of HMF's formation in honey during thermal treatment shows that the changes are faster if temperature of heating is 50 °C and more (Fig. 10).

As mentioned before, activity of glucose oxidase and total amylases were changing faster at the same temperature. So we can make general conclusion that the influence of temperature starts to be remarkable from 50 °C in thermal treatment of honey.

We have investigated the correlation between content of HMF and glucose oxidase activity of honey (Fig. 11). The data say that if amount of HMF in honey is lower, the activity of glucose oxidase is higher. This is an additional confirmation to the decision that glucose oxidase may be used for determination of the quality of honey. So if there is a doubt about quality of honey, the activity of glucose oxidase should be analyzed. Our conclusion is

that activity of glucose oxidase in honey should be over $35 \mu\text{g kg}^{-1}$. If activity is lower, honey has been or thermally treated or stored for long time.

7. Content of proline in honey

Content of proline is one of the criteria of quality of honey, discussed by “International Honey Commission”.

Proline is one of the main amino acids in honey. It is used as indicator of ingenuousness of honey.

Content of proline in different types of honey is summarized in Fig. 12. The data show that the content of proline in honey of Latvia origin is rather different ($240 - 1800 \text{ mg kg}^{-1}$). It is higher than the minimal requirement (180 mg kg^{-1}) of “International Honey Commission” for natural honey. So it is evident that all samples analyzed were natural honey.

8. Content of lysozyme in honey

It is known that pollen contains lysozyme, and pollen is one of the components of honey. Other possible source of lysozyme in honey is salivary glands of bee. Therefore lysozyme should be present in honey.

The results of our determinations of lysozyme content (activity) are summarized in Table 9. The data of our research show that all samples of honey explored contained lysozyme. In the literature there are no data about content of lysozyme in honey, it has been determined only in pollen.

Lysozyme is one of the elements of honey, determining its antibacterial properties. It has immunological value too.

CONCLUSIONS

1. Invertase is more sensitive than amylases to thermal treatment and storage of honey, therefore invertase is better parameter for characterization of thermal treatment and storage time.
2. Proline can be used as one of the parameters for characterizing ingenuousness of honey, as it is one of the main amino acids found in honey.
3. Glucose oxidase is a good parameter to characterize the thermal treatment of honey. It is more sensitive if compared with amylases. In fresh, thermally untreated honey activity of glucose oxidase is over $35 \mu\text{g kg}^{-1}$.

4. New modified method for determination of lysozyme content in honey was developed.
5. Activity of invertases, glucose oxidase and lysozyme as well as content of proline were determined for the first time in honey of Latvian origin.
6. The correlation model of the content of mineral elements and conductivity of honey can be used to forecast approximately one parameter if other parameter has been determined.
7. All analyzed samples contained heavy metals. Therefore it is necessary to analyse presence of heavy metals in honey for determination of quality of honey, as it was already done in Latvia before.
8. In all analyzed samples of honey of Latvian origin invertase activity was not lower than 73 invertase units, and content of proline was higher than 180 mg kg⁻¹. Both these parameters certify the good quality of Latvian honey.
9. The year of gathering of honey hasn't remarkable influence on average content of saccharose, reducing sugars, water and acids in honey.