



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

Érkezett/Received: 2014. január/January – Elfogadva/Accepted: 2014. február/February

# Hársméz színjellelmezőinek változása hőkezelés hatására, illetve a tárolás során

## Összefoglalás

A méz színe és állaga fontos fizikai jellemzők, és a világpiacon ármeghatározó tényezők is lehetnek. A hosszú ideig tartó szállítás vagy tárolás, illetve a nem megfelelő körülmények között végzett feldolgozási folyamatok kedvezőtlenül befolyásolhatják a termék minőségét, és ez a változás az érzékszervi tulajdonságok változását is okozhatja. A mintákat japán gyártmányú MINOLTA CR 100-as típusú színmérő készülékkel vizsgáltuk, amely alkalmas L, a\*, b\* koordinátarendszerben megadni a CIELAB színtér trikromatikus értékeit. A színjellelmezők értékei a kezelési hőmérséklet és a kezelési idő függvényében eltérést mutattak, a magas hőhatásnak (90°C) kitett mézek színváltozása a kontrolhoz képest jelentős volt.

## Bevezetés

A méhek szerepe a mezőgazdasági termelésben, a méhészet és a méztermelés jelentősége közismert. Magyarországon a méhészet kiemelten fontos gazdasági tevékenység. Az Európai Unió belül hazánkban a legnagyobb a fajlagos méh-sűrűség, Magyarországon 2012-ben 1.2 millió méhcsaládot tartottak nyilván. A mézek minősítése, érzékszervi, fizikai, kémiai jellemzőinek, esetleges szennyezettségének vizsgálata, eredetének megbízható meghatározása, a hamisítás felderítése jelentős feladat az élelmiszerellenőrzés és minőségbiztosítás területén dolgozó szakemberek számára [1], [2], [3], [4], [5]. Az Ázsiából érkező olcsó – illegális importból származó és elsősorban kínai eredetű – méz jelenléte az egész világon problémát okoz, az USA-ban a kisebb üzletekben kapható mézek legalább 3/4 része nem az, amit eredetileg a méhek termelnek [6]. Egyébként a méznek nem csupán az élelmiszeripari, de gyógyászati célú felhasználása is jelentős [7].

Tanszékünk hosszú évek óta folytat mézvizsgálatokkal kapcsolatos kutatómunkát [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15]. E kutatómunka keretében foglalkoztunk azzal a kérdéskörrel is, hogy a hőkezelés és tárolás milyen hatással van a mézek egyes fizikai (szín) és kémiai (hidroximetil-furfurol-tartalom, diasztáz-aktivitás) jellemzőinek változására, ill. milyen összefüggés áll fenn a fizikai és kémiai paraméterek között. Jelen

dolgozatunkban a színjellelmezők változásának vizsgálatáról kívánunk beszámolni hársmézminták vizsgálata alapján.

A különböző mézek fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálata fontos szerepet játszik a termék minősítésében, mivel az egyes komponensek jelenléte vagy éppen hiánya a méz állapotáról nyújt információt. Jelezheti a méz helytelen tárolását – pl. a túl magas vagy túl alacsony hőmérsékletet – illetve túlzott hőkezelését, sőt idegen anyagok jelenlétét (pl. kukoricaszirup) is. A mézhamisítások egyre gyakoribbá válása is sürgeti az újabb és hatékonyabb vizsgálati módszerek kidolgozását.

Ismert tény, hogy a helytelen tárolás, illetve a túlzott hőkezelés kedvezőtlen hatással lehet a méz minőségére és a nemkívánatos folyamatokat általában színváltozás is kíséri. A Magyar Élelmiszerkönyv mézre vonatkozó irányelve szerint a termék tárolása zárt edényzetben kell, hogy történjen 5–40°C közötti hőmérsékleten és a maghőmérséklet a feldolgozás során sem haladhatja meg a 40°C-ot [16]. Mivel a mézek színe igen változatos lehet – a csaknem színtelentől a sötétbarnáig – erre a fizikai jellemzőre vonatkozóan nincs egységes előírás. Ismerve azonban az egyes méztípusok jellegzetes színét, a színjellelmezők változásának mérése hasznos kiegészítő vizsgálat lehet a termékben végbemenő kémiai változások nyomkövetésére.

<sup>1</sup> Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék

<sup>1</sup> Budapest Corvinus University, Department of Food Chemistry and Nutritional Science

## Annyag és módszer

Vizsgálatainkat kereskedelmi forgalomból származó hársmézen végeztük. A hársmez erős, jellegzetes illatú, pikáns aromájú mézkülönlegesség. Színe – amelynek kialakításáért valószínűleg fenolgyeületek és nem enzimikus barnulási folyamatok (pl. Maillard-reakció) során keletkező komponensek felelősek – a gyűjtés idejétől függően általában a világossárgától a közép-barnáig terjed. Kedvező érzékszervi és beltartalmi paramétereinek köszönhetően kedvelt csemegeként számít, fogyasztása jótékony hatással van a szervezetre.

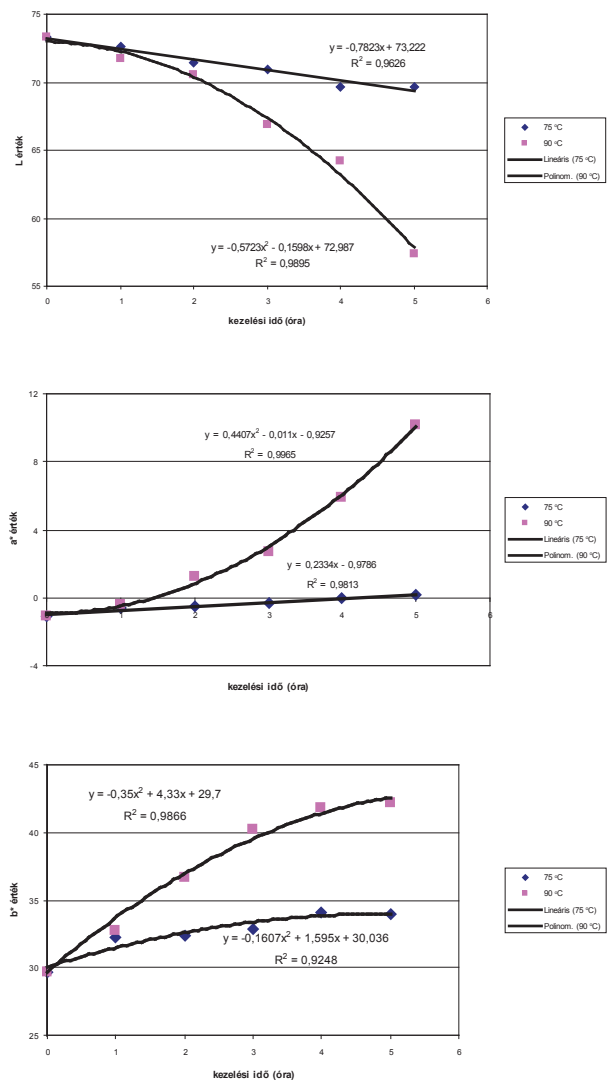
A méz színének változását a színjellemzők rendszeres időközönkénti mérésével követtük nyomon. A hőkezelés és a tárolás hatásának vizsgálatához a mézet 75 illetve 90°C-on kezeltük különböző időtartamokig, a kontrolmintát pedig 10 és 30°C-on tároltuk a 30 naponként végzett vizsgálatokat megelőzően.

A mézmintákat japán gyártmányú MINOLTA CR 100-as típusú színmérő készülékkel vizsgáltuk, amely alkalmas egyéb színjellemző mellett L, a\*, b\* koordináta-rendszerben megadni az eredményeket. A készülék nem tartalmaz színszűrőket, hanem helyettük 6 db nagyérzékenységű Si fotodiódával van ellátva. A standard fényt nagyteljesítményű xenon villanócső biztosítja. A készülék kalibrálása etalon kerámia- vagy csempelapra történik.

A CIELAB színtér a trikromatikus értékeket L, a\*, b\* derékszögű koordináta-rendszerbe transzformálja, amely az ellentétes színpárok rendszerén alapul. Ebben a színtérben az L a világossági tényező, az a\* a vörös-zöld színezetre jellemző, a b\* pedig a kék-sárga színezetre. Az L= 0 érték a fekete, az L= 100 pedig a fehér pont. Vagyis minél nagyobb egy minta L értéke (minél jobban közelít 100-hoz), annál világosabb. Mind az a\*, mind a b\* színjellemző felvehet pozitív és negatív értékeket. A pozitív a\* a piros, a negatív a\* a zöld színjellemzőre utal. Hasonlóképpen a pozitív b\* a sárga, a negatív pedig a kék színjellemzőre vonatkozik.

## Vizsgálati eredmények és értékelésük

A hőkezelésnek a méz színére kifejtett hatását a CIELAB színtér L, a\*, b\* derékszögű koordináta-rendszerébe konvertálva határoztuk meg. A színjellemzők értékei a kezelési hőmérséklet és a kezelési idő függvényében jelentős eltérést mutattak (1. ábra): a világossági tényező (L) értéke 75°C-os kezelésnél a kiindulási állapothoz képest csak kismértékben csökkent, vagyis a sötétedés szinte elhanyagolható, szabad szemmel alig látható volt, míg 90°C-os hőkezelésnél szembeütőbb volt a változás, ilyen magas hőhatásnak kitett mézek színváltozása a kontrollhoz képest már jelentősebb.



1. ábra: A hársméz színjellemzőinek változása hőkezelés hatására a kezelési idő függvényében  
Figure 1. Alteration of linden honey colour parameters by heat treatment time

Ez az eredmény azzal magyarázható, hogy 90°C-os kezelés hatására felgyorsultak a bomlási folyamatok, és több olyan anyag keletkezett (pl. a Maillard-reakció során), amelyeknek jelentős szerepük van a méz színének sötétedésében. A vörös-zöld színtónus (a\*) változása is sokkal nagyobb mértékű volt a 90°C-on hőkezelt méz esetén, minél tovább tartott a kezelés (mindkét hőmérsékletnél), annál telítettebb lett a vörös színtónusban a minta. A 75°C-on kezelt minta vörös színintenzitása lineárisan változott a kezelési idő függvényében, míg a 90°C-on kezelt minta esetén exponenciális összefüggés állt fenn. A sárga-kék színtónus (b\*) értékében 75°C-on alig volt változás, de 90°C-on jelentős emelkedést mutatott, azaz egyre telítettebb lett sárga színben a kezelt méz. Ugyanakkor a két görbe lefutása – eltérően az a\* értékétől – inkább telítési görbéhez hasonlít, ami azt sugallja, hogy a sárga színhatást kiváltó vegyületek képződését az idő előrehaladtával valami korlátozta és/vagy idővel ezen komponensek a vörös színhatást kiváltó vegyületekké alakultak át.



# Alteration in linden honey colour properties by storage and heat treatment

Mariann Csóka, Pál Tolnay, András S. Szabó

## Abstract

Change of Colour Parameters of Linden-Honey as a Function of Heat Treatment and Storage

Colour and rheological properties are important physical parameters, determining the price on world-market, as well. Transport and storage for long time, not appropriate conditions for processing can have a negative effect on the quality, influencing the sensory properties, as well. The investigation of honey samples was carried out using MINOLTA CR-100 equipment, which is able to give the trichromatic values of CIELAB in L, a\*, b\* co-ordination system. The values of colour parameters in dependence of temperature and duration of the treatment were different the change of colour in case of high temperature (90°C) treatment was significant.

## Introduction

The role of bees in agriculture and the significance of apiculture and honey production are well-known. Beekeeping is of exceptional economic importance in Hungary, bearing the highest areal bee population in the European Union with 1.2 million bee families recorded in 2012.

Challenges of food inspection and quality control regarding honey grading are the examination of sensory/physical/chemical properties, contaminant analysis and a documentary investigation of honey origin [1], [2], [3], [4], [5]. Presence of cheap Asian honey, from illegal import sources mainly from China, is a global problem. At most 3/4 part of the honey sold in groceries in the USA is not what originally was produced by bees [6]. Besides alimentary purposes honey has also important medicinal applications [7].

Research in honey testing has been carried out for years at our department [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Amongst others, effects of heat treatment and storage on physical (colour) and chemical properties (content of hydroxyl methyl furfural, diastase activity) and any possible correlations have been investigated. We hereby report our results concerning colour changes of linden honey.

Examination of physical and chemical parameters plays an important role in testing as the presence or absence of certain components may be indicative of the condition of honey. It can refer to poor storage conditions (e.g. too high/low temperature), overheating or even the presence of extraneous substances (e.g. corn syrup). Counterfeit becoming more and more common also emerges the development of new powerful strategies for honey testing.

Malstorage or aggressive heat treatment is known to be harmful for the quality of honey and usually result in colour changes. According to the directions for honey in the Codex Alimentarius Hungaricus products should be stored in closed vessel between 5 and 40 °C and the core temperature cannot proceed 40°C during treatment. As the colour of honey may differ also by type there are no relations

for colour as a physical parameter. It can, however, be a useful additional information to measure colour changes, considering possible chemical processes, and compare them to the known specific colour of a certain honey type.

## Materials and methods

The examined linden honey samples, are of commercial origin. The linden-honey - having intense characteristic odour and picant flavour - is a honey speciality. Their colour, originating most likely from phenolic compounds and not enzymatic reactions (e.g. Maillard reaction), range from pale yellow to mid-brown depending on the time of the harvest. Due to favourable sensory and content parameters linden honey is a popular dessert moreover its consumption is beneficial for health.

Colour changes in honey were tracked by regular measurements after certain time intervals. For investigation of the effects of heat treatment samples were tempered to 75 and 90 °C for different periods of time. Control samples were stored at 10 and 30°C before the tests that were carried out every 30 days.

Honey samples were measured by MINOLTA CR 100 colorimeter (made in Japan) that is suitable for, besides other features, processing data in a L, a\*, b\* coordinate system. No colour filters are needed instead six high sensitivity Si photodiodes are used. Standard light is provided by a high performance Xe flashtube. Template ceramics or tiles were applied for the calibration.

CIELAB colour field transforms the trichromatic values into a 'L, a\*, b\*' orthogonal coordinate system based on complementary colours.

Value of L refers to the element of 'luminance' (lightness), a\* to the element on the red-green scale, b\* to the element on the yellow-blue scale.

If L=0, means black, or L=100, means white; this way the bigger the value of L, the lighter the colour is a\* and b\* range from negative to positive values: +a means red, -a means green, similarly +b means yellow, -b means blue.

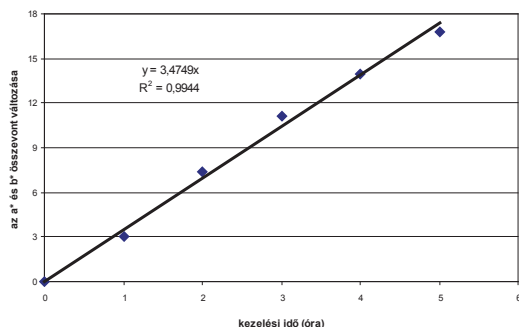
## Results and discussion

The effect of heat treatment on honey colour was determined using the L, a\*, b\*\* orthogonal coordinate system of CIELAB colour field. Colour parameters show significant difference in the function of treatment time and temperature (Figure 1.). Parameter 'L' (referring to lightness) changes only slightly in the case of treatment at 75°C which means that darkening is insignificant, it is hardly visible by naked eye. Treatment at higher temperature (90°C) results in obvious discoloration compared to the control samples.

Place of Figure 1.

Possible explanation of the experiences are the accelerating decomposition processes at the elevated (90°C) temperature resulting more substances (e.g. by Maillard reaction) affecting dark discoloration of honey. Alteration of value a\* (red-green scale) is also more intense if treated at 90°C. Longer heat treatment caused discoloration in the red tone (+a) at both temperatures. Linear regression describes the changes in red tone by time at 75°C, exponential approximation fitted to the one at 90°C. Little alteration of value b\*(yellow-blue scale) can be seen on samples treated at 75°C counter to the elevating b\* for

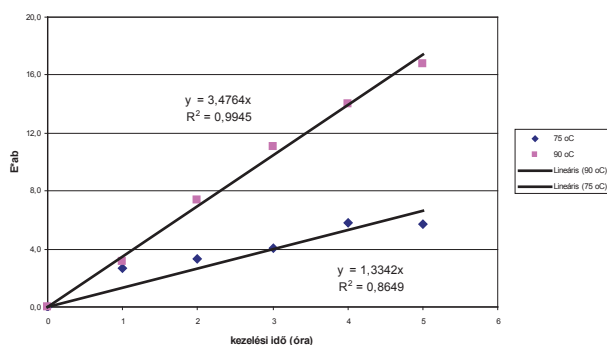
A vörös illetve sárga színhatást kialakító vegyületek esetleges összefüggésére mutathat rá a 2. ábra, amelyből kitűnik, hogy a CIELAB színtérben összevontan értelmezett  $a^*$  és  $b^*$  színjellemzők változása lineáris lefutású ( $Y = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ ).



2. ábra: A 90°C-on kezelt méz minta vörös és sárga színnel való telítettségének eredő változása a kontrol méz mintához képest, a kezelési idő függvényében

Figure 2. Resultant honey discoloration by red and yellow tone alterations (compared to control samples) as a function of 90°C heat treatment time

Ha összességében vizsgáljuk a méz minták CIELAB színtérbeli változását (3. ábra), az előzőekben ismertetett eredményhez jutunk. A 90°C-os hőkezelést kapott mintáknál egyértelmű a színváltozás, szemben a 75°C-on kezelt méz mintákkal, amelyek alig mutatnak változást.



3. ábra: A 75 és 90°C-on kezelt méz minta  $E^*ab$  értékei a kezelési idő függvényében

Figure 3.  $E^*ab$  values of honey samples treated at 70 and 90°C as a function of treatment time

A tapasztalatokat a számítások is megerősítik, mivel a CIELAB színtér  $E^*ab$  jellemzőjének értékei összefüggésbe hozhatók a szemmel érzékelt színelkülönbséggel (1. táblázat). A táblázat adataiból egyértelműen megállapítható, hogy a 90°C-os hőkezelésnek kitett mézek színe egymástól óránkénti időkülönbséggel vizsgálva jól láthatóan különbözik, színsorozat állítható fel. Ugyanez a 75°C-os kezelést kapott mézekről nem mondható el. Itt a színelterések többnyire csak nehezen vehetők észre. Ezekből az eredményekből egyértelműen kitűnik, hogy a 90°C-os hőkezelés sokkal nagyobb hatással volt a méz színének változására, mint a 75°C-os. A 3. ábra egyeneseseinek iránytangenséből kifejezve a különb-

séget megállapítható, hogy a 90°C-on kezelt minták színváltozásának mértéke több mint 2,5-szerese a 75°C-on kezelt mintáknak. A kémiai reakciók ugyanis 90°C-on jóval gyorsabban mennek végbe, és így több olyan vegyület keletkezik, amelyek felelősek a méz színének alakulásáért.

1. táblázat: Az egyes méz minták  $E^*ab$  értékének összefüggése az érzékelt színelkülönbséggel

Table 1. Correlation between  $E^*ab$  values of honey samples and visual perception

Kezelési hőmérséklet Treatment temperature	Kezelési idő (óra) Treatment time (hours)	$E^*ab^1$ (az 1 órával korábbi mintához viszonyítva) $E^*ab1$ (compared to the previous hour)	Érzékelt színelkülönbség Perceived difference
75 °C	1	2,63	észrevehető noticeable
	2	0,68	alig vehető észre hardly noticeable
	3	0,76	alig vehető észre hardly noticeable
	4	1,74	észrevehető noticeable
	5	0,08	nem vehető észre not noticeable
90 °C	1	3,43	jól látható easily visible
	2	4,44	jól látható easily visible
	3	4,98	jól látható easily visible
	4	3,81	jól látható easily visible
	5	6,48	nagy significant

1 $E^*ab$ -értékek:

0,0-0,5: színelterés nem vehető észre  
0,5-1,5: színelterés alig vehető észre  
1,5-3,0: a színelterés észrevehető  
3,0-6,0: jól látható színelkülönbség  
6,0-12,0: nagy színelkülönbség észlelhető

1 $E^*ab$ -values:

0.0-0.5: no noticeable alteration  
0.5-1.5: hardly noticeable alteration  
1.5-3.0: noticeable alteration  
3.0-6.0: easily visible alteration  
6.0-12.0: significant alteration

Megemlítendő, hogy a hőkezelés mellett a tárolási körülmények is hatással voltak a méz színének alaku-

lására. A 10°C-os tárolási hőmérséklet hatására nemcsak a méz színe, hanem a konzisztenciája is megváltozott: kristályos állagú lett, színe pedig a finomszemcsés kristályok miatt sárgásfehérré változott. A 30°C-os tárolási hőmérséklet éppen az ellenkező hatást váltotta ki: a méz hígán folyóvá vált, színe sötétedett a teljes oldódás és a keletkező színhatást okozó vegyületek miatt.

## Irodalom / References

- [1] Zander, E. (1994): Der Honig. Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart.
- [2] Kerekes, L., Sitkei, A. (1996): A méz minősége és minősítése. Élelmiszervizsgálati Közlemények, 42 (3), 204-211.
- [3] Lukács, G. (1997): A méz pollenvizsgálatának alkalmazásáról és használhatóságáról. Élelmiszervizsgálati Közlemények, 43(3), 198-207.
- [4] Zsivánovits, G. (2000): Mézek fizikai paramétereinek mérése és azok felhasználása a minősítésében. Élelmezési ipar 54(3), 83-86.
- [5] Popek, S. (2002): A procedure to identify a honey type. Food Chemistry, 79, 401-406.
- [6] Schneider, A. (2011): Tests show most store honey is not honey. Food Safety News, Nov. 7.
- [7] Namdeo, K.P., Verma, Sh., Bodakhe, S.H., Shrivastava, S.K., Dangi, J.S. (2010): Chemical investigations of honey: a multiactive component of herbal therapeutic agent. IJRAP, 1(1), 85-89.
- [8] Földházi, G. (1994): Analysis and quantification of carbohydrates in honey using HPLC. Journal of Food Physics, supplement, Proc. Int. Conf. Food Physics, Budapest, 1994, p. 23-27.
- [9] Amtmann, M., Mednyánszky, Zs., Tolnay, P., Korány, K. (2000): Fajtamézek illatkomponenseinek vizsgálata. Lippay J.- Vas K. Tud. Ülésszak, 2000. nov.6-7., Budapest, Szent István Egyetem, Budai Campus Kiadványa, Élelmiszertudomány, p. 30-31
- [10] Amtmann, M., Mednyánszky, Zs., Kasperné Szél, Zs., Korány, K. (2003): Mézek illatkomponenseinek GC-MS eredetvizsgálata. Lippay János - Ormos Imre - Vas Károly Tudományos Ülésszak. 2003. nov. 6-7., Budapest, Budai Campus Kiadványa, Élelmiszertudomány, p. 178-179.
- [11] Amtmann, M., Kardos-Neumann, Á., Kasper-Szél, Zs., Takáts A. (2003): A Comparative Analysis of Hungarian Robinia and Milkweed Honeys Based on Their Chemical and Physical Characteristics. Acta Alimentaria, (4), 395-403,
- [12] Amtmann, M., Csóka, M., Korány, K. (2005): A levendula és a levendulaméz közötti kémiai összefüggés. "Lippay János - Ormos Imre - Vas Károly" Tudományos Ülésszak. 2005. október 19-20., Budapest, Budai Campus Kiadványa, Élelmiszertudományi Kar, p. 188-189,
- [13] Amtmann, M., Szabó, A.S., Korány, K. (2008): Application of floral scent analysis in the verification of honey authenticity. J. Food Physics, 21, 7-9.
- [14] Amtmann, M., Csóka, M., Nemes, K., Korány, K. (2010): Az aranyvessző virág (*Solidago canadensis* L.) és méz illatkapcsolata. Élelmiszervizsgálati Közlemények, 56 (2), 96-101.
- [15] Kasperné Szél, Zs. (2007): A selyemkóró méz kémiai jellemzői és összehasonlítása az akácmézzel. Élelmezési Ipar, 61(8), 251-256.
- [16] Magyar Élelmiszertudományi Könyv (Codex Alimentarius Hungaricus) 2-100 számú irányelv, Megkülönböztető minőségi jelöléssel ellátott mézfélék.

more intensive yellow coloured (+b) honey after heat treatment at 90°C. At both cases, contrary to the approximations used for a\* results, data by time gives saturation curves suggesting that formation of the substances responsible for the yellow discoloration is reduced by time or they are transformed into red colorants. Possible correlation between red and yellow colorants is revealed by Figure 2. showing linear  $Y=[(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$  regression for the convolved interpretation of a\* and b\*.

*Place of Figure 2.*

Complexly considering the colour changes of honey samples in CIELAB colour field (Figure 3.) the previously mentioned conclusions can be drawn. Colour change is definite in the case of the samples that suffered heat treatment at 90°C. By contrast hardly any alteration can be marked in the case of the samples treated at 75 °C.

*Place of Figure 3.*

Calculations confirm the experimental results as the E\*ab profile of CIELAB can be associated to the visible colour difference (Table 1.). The data in Table 1. show that honey samples that had been exposed to 90°C heat treatment suffered discoloration: the difference is visible between the hourly taken samples. The same impression is not true for the samples treated at 75°C: colour differences are hardly visible. As a conclusion it is clearly stated the heat treatment at 90°C affected honey discoloration more intensely than the one at 75°C. Expressing the difference by the slopes of Figure 3. gives the conclusion that 90°C heat treatment causes discoloration 2.5 times stronger than the one at 75°C. A possible explanation is that chemical reactions take place faster at higher temperature producing more compounds that can be responsible for honey discoloration.

*Place of table 1.*

It should further be noted that not only heat treatment but also storage conditions affected the colour of honey. Having been stored at 10°C, besides the colour change, the consistency altered too: crystalline character developed and as a consequence of incorporated fine particles off-white (yellowish) discoloration appeared.

By contrast storage at 30°C resulted in an easily flowing less viscous fluid with deeper colour originating from the complete dissolution and certain appearing compounds.

