

Tallinna Tehnikaülikool, Keemia ja biotehnoloogia instituut

EESTI MEE SÜVAUURING

Aruanne

Tallinn 2021

Sisukord

Uuringu eesmärk ja sisu	3
1 Meeproovide kogumine	4
2 Analüüsimeetodid	5
3 Antibakteriaalsed, bioaktiivsed ja antioksüdantsed ühendid metes	6
3.1 Polüfenoolide ja flavonoidide sisaldused.....	6
3.2 Antioksideerivsus	11
3.3 Antibakteriaalsed ühendid.....	12
4 Mee tarbimise mõju polüfenoolide sisaldusele vereplasmas	13
5 Füüsikalised-keemilised kvaliteediparameetrid	17
5.1 Niiskusesisaldus.....	17
5.2 Elektrijuhtivus	19
5.3 Diastaasiaktiivsus	19
5.4 Vabade hapete sisaldus	20
5.5 Hüdroksüfurfuraal	20
5.6 Suhkrute sisaldused	20
6 Värvus	22
7 Statistiline analüüs	23
7.1 Korrelatsioonanalüüs	23
7.2 Peakomponentide analüüs	26
Kokkuvõte	30

Uuringu tellis Eesti Kutseliste Mesinike Ühing MTÜ

Uuringu viis läbi Tallinna Tehnikaülikooli Keemia- ja biotehnoloogia instituut

Merike Vaher, Piret Saar-Reismaa, Piia Jõul, Anu Viitak

Töövõtuleping 03.06.2021

Uuringu eesmärk

Hanke eesmärgiks oli viia läbi uuring, et määrata Eesti erinevatest maakondadest kogutud 30-ne 2020/2021.a. meeproovi füüsikalise-keemilised omadused ning antibakteriaalse, bioaktiivse ning antioksüdantse toimega ühendite sisaldus ning mõju inimorganismile.

Uuringu sisu

- 30 meeproovi kogumine erinevatest Eesti piirkondadest (1.- 15. juuni 2021.a.)
- Polüfenoolide määramine vereplasmast (pilootkatse 5 vabatahtlikuga 1.- 20. juuli 2021.a.)
- Mee antibakteriaalsete, bioaktiivsete ja antioksüdantsete ühendite määramine (15. juuni – 25. juuli 2021.a.)
- Mee füüsikalise-keemiliste (niiskus, elektrijuhtivus, vabad happed, HMF, diastaas, värvus, suhkrud) omaduste määramine (15. juuni-25. juuli 2021.a.)
- Uuringu lõpparuande koostamine (25. – 31. juuli 2021.a.)

1 Meeproovide kogumine

Ajavahemikus 03.06.21.a.-21.06.21 .a. koguti analüüsimiseks kokku 30 meeproovi, sealhulgas 24 otse tootjatelt (OÜ-d/mesindustalud), 3 proovi hobimesinikelt ja 3 proovi kohalikust kaubandusvõrgust (Tabel 1). Kogutud Eestis toodetud meeproovide hulgas oli esindatud 10 Eesti maakonda. Valgamaalt ja Viljandimaalt oli 5, Pärnumaalt, Võrumaalt ja Jõgevamaalt 4, Lääne-Virumaa 3, Harjumaa 2, Põlvamaalt ja Saaremaalt 1 proov. Enamus proovidest (24) olid 2020. aasta korjast ja 6 proovi 2021.a. korjast. Proovid olid 0,2 – 0,7 kg pakendites, mis tähistati korrektselt veekindla tähistusega ja säilitati pimedas toatemperatuuril.

Kõikidest proovidest võeti alikvoodid (50 ml e 70 g) mis saadeti antibakteriaalsete ainete analüüsiks Uus-Meremaa Hills Laboratoriosse ja mõnede füüfikalise-keemiliste näitajate analüüsiks EKUKi.

Tabel 1. Analüüsitavate mete päritolu.

Tähis	Maakond	Tootja	Korje aasta	Märkused
M1	Harjumaa	Trepimäe OÜ	2020	Segumesi
M2	Lääne-Virumaa	IKTOS OÜ	2020	Kanarbikumesi
M3	Valgamaa	Sangaste mesi OÜ	2020	Segumesi
M4	Saaremaa	Püha Eelkäija Skiita Reomäel	2020	Apomonii mesi
M5	Viljandimaa	Madis Mutso, FIE	2020	Segumesi
M6	Valgamaa	Meveda OÜ	2020	Segumesi
M7	Lääne-Virumaa	Tamkat OÜ	2021	Segumesi, kevad
M8	Jõgevamaa	Meemeistrid OÜ	2020	Segumesi, kevad
M9	Lääne-Virumaa	Taali Mesila	2020	Soometsa mesi
M10	Võrumaa	Jõeääre mesindustalu	2020	Segumesi, kevad
M11	Võrumaa	Jõeääre mesindustalu	2021	Segumesi, kevad
M12	Võrumaa	Jõeääre mesindustalu	2020	Tatrane
M13	Pärnumaa	OÜ Asten	2020	Metsamesi
M14	Pärnumaa	OÜ Asten	2020	Kanarbikumesi
M15	Pärnumaa	OÜ Asten	2020	Tatramesi
M16	Valgamaa	Flavo Apes OÜ	2020	Kreemjas
M17	Põlvamaa	OÜ Mesiveski	2020	Segumesi
M18	Viljandimaa	Olustvere TMK	2020	Segumesi
M19	Viljandimaa	Olustvere TMK	2021	Segumesi, kevad

M20	Valgamaa	Mesinik OÜ	2020	Metsa ja soo mesi
M21	Valgamaa	Mesinik OÜ	2020	Segumesi
M22	Võrumaa	Riveruud OÜ	2020	Ökoloogiline mesi
M23	Jõgevamaa	Kubja Mesindustalu	2021	Õiemesi, kevad
M24	Jõgevamaa	Langebrauni mesiaed	2021	Metsa mesi, kevad, öko
M25	Jõgevamaa	Riverood OÜ	2020	Poest ostetud
M26	Pärnumaa	Jõumees OÜ	2020	Poest ostetud
M27	Järvamaa	Hobimesinik, Uus-Sepa talu	2020	Segumesi
M28	Viljandimaa	Hobimesinik, Kuusiku talu	2020	Segumesi
M29	Viljandimaa	Hobimesinik, Kuusiku talu	2021	Rapsi mesi
M30	Harjumaa	Kalevimesi	2020	Poest ostetud

2 Analüüsimeetodid

Põhiosa analüüse teostatakse Tallinna Tehnikaülikooli Keemia ja biotehnoloogia instituudis, Eesti Keskkonnauuringute Keskusest tellitakse mõnede füüsikalise-keemiliste parameetrite ja Hills Laboratories (Uus-Meremaa) antibakteriaalsete ainete analüüs.

Polüfenoolide kogusisaldus määratakse spektrofotomeetriselt Folin-Ciocalteu meetodil, mis kohandatakse mee analüüsiks. Mõõtmised viiakse läbi lainepikkusel 760 nm ja esitatakse gallushappe ekvivalentides 100 g mee kohta. Flavonoidide kogusisaldus määratakse samuti spektrofotomeetriselt lainepikkusel 415 nm, kasutades standardina kvartsetiini.

Vesi- ja rasvlahustuvate antioksüdantide kogusisaldus määratakse fluorestsentspektroskoopiliselt kasutades ORAC meetodit. Vesilahustuvate antioksüdantide standardaineks kasutatakse askorbiinhapet (C-vitamiin) ja Trolox'it ning rasvlahustuvate antioksüdantide standardaineks Trolox'it. Tulemusi analüüsitakse statistiliste meetoditega (sh PCA) ning võrreldakse olemasoleva kirjandusega.

Polüfenoolide sisalduse määramine vereplasmas (pilootkatse). Katses osaleb 5 vabatahtlikku. Vabatahtlikele antakse määratud kogus eelnevalt kindlaks määratud suurima polüfenoolide kogusisaldusega mett ning mõõdetakse 5 tunni jooksul polüfenoolide sisaldust vereplasmas. Kokku võetakse 5 proovi, kus esimene on nullproov enne mee tarbimist ning seejärel 30 min, 1h, 2h, 5h pärast.

Töö käik: Veenivere kogumine toimub vastava kvalifikatsiooniga meditsiinitöötaja poolt. Vereproovidest eraldatakse plasma tsentrifuugimisega väikesel kiirusel. Saadud plasmast sadestatakse valgud atsetonitriliga ja eemaldatakse tsentrifuugimisega. Polüfenoolide kogusisaldus plasmas määratakse spektrofotomeetriselt Folin-Ciocalteu meetodil, kasutades standardina gallushapet.

Saadud tulemuste põhjal analüüsitakse ja hinnatakse polüfenoolide taseme muutumist vereplasmas ajas.

Antibakteriaalsete ühendite määramiseks kasutatakse vedelikkromatograafilist meetodit (HPLC). Dihüdroksüatsetoon ja metüülglüoksaal määratakse selgest, filtreeritud ja sadestamise läbinud proovist pöördfaasi vedelikkromatograafi abil, mis on varustatud UV detektoriga. Detektori signaali võrreldakse teada oleva kontsentratsiooniga standardlahuse signaaliga

Suhkrute sisalduse määramiseks kasutatakse TTÜ Keemia ja biotehnoloogia instituudis välja töötatud kapillaarelektroforeetilist meetodit. Sahharoosi, glükoosi, fruktoosi ja sahharoosi määramiseks kasutatakse 50 µm kapillaarkoloni ja aluselist taustelektrolüüti. Analüüsid viiakse läbi Agilent kapillaarelektroferograafia, detekteerimine lainepikkusel 270 nm.

Niiskusesisaldus mees määratakse 20 °C juures Abbe refraktomeetri abil. Vee sisaldus leitakse kasutades vastavaid tabeleid mõõdetud mee murdumisnäitaja ja kindlale murdumisnäitajale vastava niiskusesisalduse kohta.

Mee elektrijuhtivuse määramiseks lahustatakse määratud hulk mee kuivainet destilleeritud vees. Saadud lahuse elektrijuhtivus mõõdetakse juhtivusrakus ja tulemused antakse ühikutes mS/cm.

HMF määratakse vedelikkromatograafilise meetodiga (HPLC) selgest, filtreeritud ja sadestamise läbinud proovist pöördfaasi vedelikkromatograafi abil, mis on varustatud UV detektoriga. Detektori signaali võrreldakse teada oleva kontsentratsiooniga standardlahuse signaaliga.

Diastaasi aktiivsus määratakse Phadebas meetodil. Meetod näitab 1 g mee amülaaside aktiivsust, mis lõhustab kindla koguse tärklisi (0,01g) 1 tunni jooksul määratud lõpp-punktini 40 °C juures. Tulemus mõõdetakse spektrofotomeetriga lainepikkusel 620 nm.

Värvus määratakse kolorimeetriga CIELab meetodil. Igast meeproovist määratakse värviruumi-koordinaadid (L* (heledus: 0-must, 100-valge), a* (+a punane, -a roheline) ja b* (+b kollane, -b sinine).

Mee vabad happed määratakse tiitrimise teel kasutades pH-meetrit. Tulemused antakse vabade hapete kogusisaldusena mmol/kg mee kohta. Sealhulgas määratakse ka mee pH.

3 Antibakteriaalsed, bioaktiivsed ja antioksidantsed ühendid metes

3.1 Polüfenoolide ja flavonoidide sisaldused

Polüfenoolid on heterogeenne keemiliste ühendite klass, mis jaguneb flavonoidideks (flavonoolid, flavoonid, flavanoolid, flavanoonid, antotsüanidiin, kalkoonid ja isoflavoonid) ja fenoolseteks hapeteks. Kõik need ühendid on taimede sekundaarsed metaboliidid ja neid iseloomustab mitme seotud fenoolrühma olemasolu, mis on seotud enam või vähem keerukate struktuuridega¹. Flavonoidid on põhilised mees leiduvad funktsionaalsed ühendid, mis moodustavad polüfenoolide

¹ Cianciosi, D., et al. Phenolic Compounds in Honey and Their Associated Health Benefits: A Review. *Molecules*, 2018, 23, 2322 <https://doi.org/10.3390/molecules23092322>

üldsisaldusest keskmiselt 2-10% ning mõjutavad oluliselt selle antioksidatiivseid omadusi². Mesi on flavonoidide, fenoolhapete ja fenoolhappe derivaatide looduslik allikas. Neid ühendeid sisaldub mees 0,1-0,5% ja need annavad meele antioksidantsed, antibakteriaalsed ja antikantserogeensed omadused³.

Tatra-, kanarbiku- ja lehemeed on värvuselt tumedamad ja kõrgema polüfenoolide sisaldusega kui rapsi- ja pärnaõiemeed⁴.

Kõikide uuritud mete polüfenoolide keskmine sisaldus oli 85,62 mgGAE/100g (Tabel 2) varieerudes 39,14 kuni 178,36 mgGAE/100g. Polüfenoolide sisaldus erinevates metes varieerus enam kui neli korda. Enim sisaldasid polüfenoolide tatra- ja kanarbikumeed. Tatramete polüfenoolide sisaldus on võrreldav Poola tulemustega, mis varieerusid 111,3 kuni 177,0 mgGAE/100g^{5,6,7}. Uuritavate kanarbikumete (M2 ja M14) polüfenoolide sisaldused olid kõrgemad, kui 2017.aastal analüüsitud kanarbikumeel⁸, mis sisaldas 88,7 gGAE/100g polüfenoolide.

Madalamad polüfenoolide sisaldused tuvastati 2021.aasta kevadistes metes (M7, M8, M11, M19, M23, M24, M29). Jõeääre mesindustalu meeproovide polüfenoolide sisalduse omavahelisel võrdlemisel selgus, et kevadised meeproovid M10 (2020.a.) ja M11 (2021.a.) sisaldasid vähem polüfenoolide kui suvine meeproov M22.

Flavonoidide keskmine üldsisaldus oli 2,57 mgQE/100g varieerudes 0,71-7,74 mgQE/100g. Kõige kõrgem oli tatramete flavonoidide sisaldus.

² Pita-Calvo, C., Vazquez, M., Differences between honeydew and blossom honeys: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 59, 79-87.

³ Ferreira, C.F.R.I., Barreira, C.M.J., Aires, E., Estevinho, M.L. Antioxydativity of Portugese honey samples: Different contribution of the entire honey and phenolic extract. *Food Chemistry*, 2009, 114, 1438-1443.

⁴ Jaskiewicz, K., Witek, M., Rybak-Chielewska H., Szczesna, T., Was, E., Teper, D. Comparison of the antioxidant activity and the content of phenolic compounds in light and dark honeys. *Research Institute of Horticulture, Apicultural Division*, 2013.

⁵ Wilszynska, A. Effect of filtration of colour, antioxidant activity and total phenolics of honey. *LWT – Food Science and Technology* 2014, 54, 767-774.

⁶ Kowalski, S. Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwawe processing. *Food Chemistry* 2013, 141, 1378-1382.

⁷ Kus, P.M.; Congiu, F.; Teper, T.; Sroka, Z.; Jercovic, I. Antioxidant activity, color characteristics, total phenol content and general HPLC fingerprints of six Polish unifloral honey types. *LWT- Food Science and Technology* 2014, 55, 124-130.

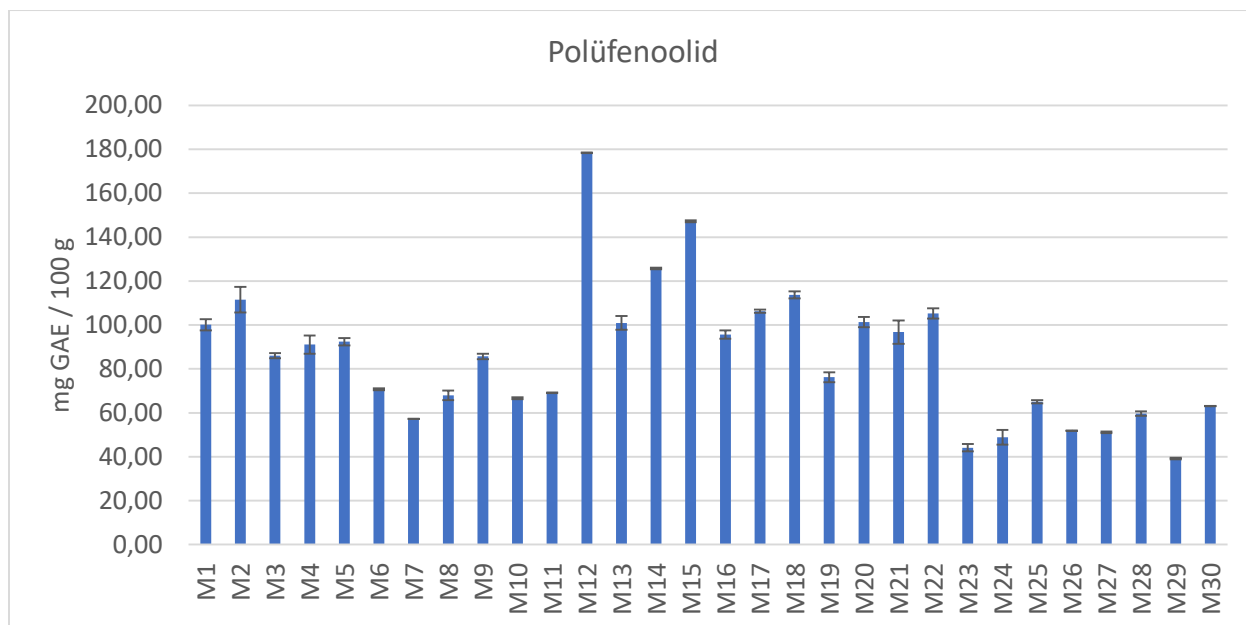
⁸ Kivima, E.; Tanilas, K.; Martverk, K.; Rosenvald, S.; Timberg, L.; Laos, K. The composition, physicochemical properties, antioxidant activity, and sensory properties of estonian honeys. *Foods* 2021, 10, 1–14, doi:10.3390/foods10030511.

Tabel 2. Polüfenoolide, flavonoidide ja antioksüdantide sisaldused metes.

Mesi	Polüfenoolide üldsisaldus, mg GAE/100g	Flavonoidide üldsisaldus, mg QE/100g	Flavonoidide osa polüfenoolidest, %	Vesilahustuvad antioksüdandid, mg TE/100g	Vesilahustuvad antioksüdandid, mg AAE/100g	Rasvlahustuvad antioksüdandid, mg TE/100g
M1	100,12	2,61	2,61	126,3	265,1	168,1
M2	111,49	3,29	2,95	151,6	318,1	129,9
M3	85,97	2,38	2,77	110,0	230,9	119,8
M4	91,05	3,04	3,34	179,0	375,6	182,0
M5	92,38	2,92	3,17	119,4	250,6	109,0
M6	70,74	2,03	2,87	90,2	189,4	82,2
M7	57,20	0,94	1,64	44,6	93,5	49,8
M8	67,90	1,27	1,86	77,6	163,0	90,5
M9	85,66	2,66	3,10	146,5	307,5	135,4
M10	66,65	1,65	2,47	93,7	196,6	101,9
M11	69,09	2,15	3,11	94,1	197,4	103,9
M12	178,36	7,74	4,34	454,5	953,8	344,3
M13	100,93	2,56	2,54	186,3	391,1	129,7
M14	125,79	4,38	3,48	198,0	415,5	214,0
M15	147,21	4,92	3,34	421,2	883,9	374,3
M16	95,63	2,31	2,42	147,0	308,5	197,5
M17	106,26	2,91	2,74	197,8	415,1	222,2
M18	113,68	2,68	2,36	256,9	539,2	305,4
M19	76,21	2,85	2,58	92,1	193,2	154,2
M20	101,32	2,17	2,14	179,9	377,5	226,3
M21	96,75	2,22	2,30	157,5	330,5	162,7
M22	105,30	3,18	3,02	294,2	617,5	324,8
M23	44,10	1,28	2,20	55,7	117,0	106,8

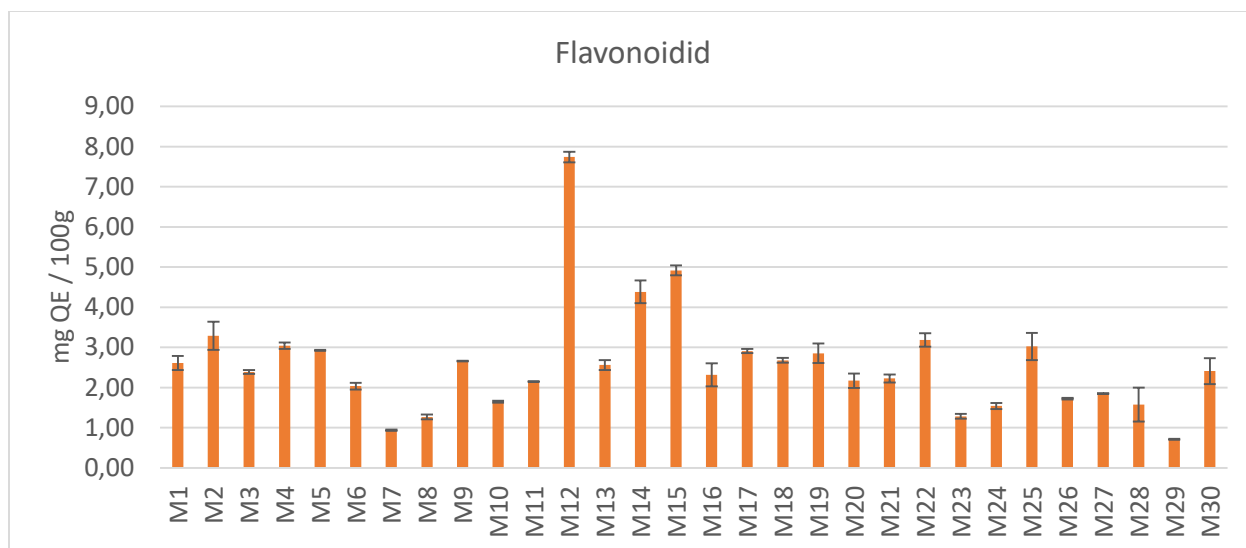
M24	48,83	1,54	3,15	68,3	143,4	110,9
M25	65,07	3,02	4,02	134,1	281,4	168,4
M26	51,84	1,72	3,32	95,8	201,0	149,8
M27	51,16	1,85	3,61	91,6	192,1	133,8
M28	59,59	1,58	2,64	110,6	232,1	140,4
M29	39,14	0,71	1,81	53,7	112,8	84,9
M30	63,05	2,41	3,48	133,2	279,6	187,1
Keskmine	85,62	2,52	2,94	152,0	319,1	167,0
Vahemik	39,14 – 178,36	0,71 – 7,74	1,81 – 4,34	44,6 – 454,5	93,5 – 953,5	49,8 – 374,3

Joonisel 1 on väga hästi näha, et kõige suurem oli polüfenoolide sisaldus tatrametes (proov M12 ja M15) vastavalt 178,36 ja 147,21 mg GAE/100g mee kohta, neile järgnesid kanarbikumeed proovid M2 ja M14 (vastavalt 111,49 ja 125,79 mgGAE/100g). Suhteliselt kõrge (113,68 mgGAE/100g) polüfenoolide sisaldusega paistis silma ka M18. Madalamad olid polüfenoolide sisaldused 2021. aasta kevadistes metes (M23, M24, M29).



Joonis 1. Polüfenoolide üldsisaldused mg gallushappe ekvivalentides 100 g mee kohta (mg GAE/100 g).

Joonisel 2 on visualiseeritud flavonoidide üldsisaldused uuritavates meeproovides. Flavonoidide sisalduste varieeruvus metes oli suurem polüfenoolide varieeruvusest ja ulatus kuni 10 korrani. Analoogselt polüfenoolidega sisaldus kõige enam flavonoide tatramees M12 (7,74 mgQE/100g), sellele järgnesid tatramesi M15 (4,92 mg QE/100g) ja kanarbikumesi M14 (4,38 mg QE/100g). Flavonoidid moodustasid polüfenoolide üldsisaldusest 1,81 – 4,34%, mis langeb hästi kokku kirjanduses leiduvate andmetega.



Joonis 2. Flavonoidide sisaldused meeproovides.

3.2 Antioksidatiivsus

Antioksidandid on ained, mis pidurdavad ja reguleerivad vabade radikaalide teket. Terves organismis valitseb antioksidantide ja vabade radikaalide vahel tasakaal. Vabad radikaalid muutuvad aga ohtlikuks, kui tasakaal on rikutud. Antioksidandid katkestavad vabade radikaalide poolt alustatud ahelreaktsioone. Antioksidandid võivad olla endogeensed nagu superoksiid dismutaas, katalaas, koensüüm Q10, glutadiioon peroksüdaas ja eksogeensed, mida manustatakse toiduga. Antioksidantide sisaldus on indikaatoriks mees sisalduvate bioaktiivsete komponentide kohta⁹.

Mees sisalduvad antioksidandid võivad olla nii ensümaatilised kui ka mitteensümaatilised ained (vitamiinid, karotenoidid, aminohapped, valgud) ja polüfenoolsed ühendid¹⁰. Sõltuvalt geograafilisest asukohast, ilmastikutingimustest ja eriti just botaanilisest päritolust varieerub polüfenoolsete ühendite sisaldus metes laiades piirides.

Antud uuringus määrati vesilahustavate antioksidantide sisaldus nii askorbiinhappe kui ka Trolox'i ekvivalentides ja rasvlahustavate antioksidantide sisaldus Trolox'i ekvivalentides (Tabel 2). Nii vesilahustavate kui ka rasvlahustavate antioksidantide üldsisaldus varieerus väga laiades piirides, jäädes vahemikku vastavalt 93,5 – 953,5 mgAAE/100g ja 49,8 – 374,3 mgTE/100g.

Kõige kõrgemad väärtused olid tatrametel M12 ja M15, kanarbikumeel M14 ja segumetel M15, M18 ja M22. Madalate väärtustega paistsid silma varakevadised meed M7, M19, M23 ja M29. Seejuures kõrge antioksidatiivsuselgi mete puhul oli rasvlahustavate antioksidantide sisaldus 2-3

⁹ Cianciosi, D., et al. Phenolic Compounds in Honey and Their Associated Health Benefits: A Review. *Molecules*, **2018**, *23*, 2322 <https://doi.org/10.3390/molecules23092322>

¹⁰ Ferreira, I.C.; Aires, E.; Barreira, J.C.; Estevinho, L.M. Antioxidant activity of Portuguese honey samples: Different contributions of the entire honey and phenolic extract. *Food Chem.* **2009**, *114*, 1438–1443

korda väiksem kui vesilahustuvate antioksidantide sisaldus. Madala antioksidantide sisaldusega mete puhul sellist erinevust ei täheldatud.

3.3 Antibakteriaalsed ühendid

Mee antibakteriaalne toime on praktiliselt teada olnud juba üle saja aasta, kuigi puudub konkreetne arusaam selle täpsest toimemehhanismist. Esimese seletuse mee antibakteriaalse toime kohta andis Van Ketel 1892. aastal¹¹. Inhibiin on termin, mida on kasutatud mee antibakteriaalse aine määramiseks, kusjuures „inhibiiniarvu” kasutatakse lahjendusastme kirjeldamiseks, milleni teatud tüüpi mesi säilitab oma antibakteriaalse toime. Inhibiin identifitseeriti vesinikperoksiidina, mis on mees sisalduv peamine antibakteriaalne ühend¹².

Erineva botaanilise päritoluga ja geograafilise piirkonna mete antibakteriaalne aktiivsus on väga erinev. Kõige tugevamate antibakteriaalsete omadustega on tumedad Manuka, tatra, kanarbiku ja kastanimeed. Heledat värvi mete, nagu ristikumesi (karjamaamesi) ja akaatsia- või rapsimesi antibakteriaalsus on väiksem¹³.

Erinevalt Manuka meest tuleneb teiste mete antibakteriaalsus põhiliselt vesinikperoksiidi sisaldusest, mis on naturaalselt mees esinev kemikaal, mida toodavad mees sisalduvad teatud ensüümid. Manuka mees aga sisalduvad kõrget antibakteriaalset aktiivsust omavad ühendid nagu dihidroksüatsetoon (DHA) ja metüülglüoksaal (MGO), mis on väga stabiilsed ühendid. DHA on metes leiduv ühend, mis on pärit nektarist ja on MGO prekursor. Ka teistes meeliikides leidub neid kemikaale, aga väikestes kogustes.

Käesoleva uuringu tulemused on esitatud Tabelis 3. Kõikides uuritud meeproovides jäi metüülglüoksaali sisaldus alla määramispiiri (alla 6 mg/kg). Dihidroksüatsetooni sisaldus oli enamikes proovides sarnane (<10 – 14 mg/kg). Kanarbikumetes M14 ja M2 oli DHA sisaldus vastavalt 153 ja 59 mg/kg ja segumetes M1 ja M13 vastavalt 43 ja 64 mg/kg. On leitud, et kanarbikumesi on kõrge antibakteriaalse toimega, võrreldav metega, mida kasutatakse kogu maailmas erinevate bakteriaalsete infektsioonide raviks¹⁴. Mitteperoksiidne aktiivsus (NPA) oli kõikide mete puhul alla määramispiiri. Austraalias uuritud manukamete DHA ja MGO sisaldused olid vastavalt 412-2403 ja 43-1723 mg/kg¹⁵. Manukamesi on toodetud ainult Austraalias ja Uus-Meremaal kasvava teepõõsa *Lptospermum* nektarist, mis sisaldab palju DHA-d ja MGO-d.

¹¹ Molan P. C. The antibacterial activity of honey. *Bee World*. **1992**, 73(1),5–28. doi: 10.1080/0005772x.1992.11099109.

¹² White J. W.; Jr. Subers M. H.; Schepartz A. I. The identification of inhibine, the antibacterial factor in honey, as hydrogen peroxide and its origin in a honey glucose-oxidase system. *Biochimica et Biophysica Acta*. **1963**,73, 57–70. doi: 10.1016/0006-3002(63)90359-7

¹³ Albaridi, N.A. Antibacterial Potency of Honey. *International Journal of Microbiology* **2019** <https://doi.org/10.1155/2019/2464507>

¹⁴ Dezmirean, D. et al..Antibacterial Effect of Heather Honey (*Calluna vulgaris*) against Different Microorganisms of Clinical Importance. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies* 2015,72(1), 72-77

¹⁵ Windsor, S.; Pappalardo, M.; Brooks, P.; Williams, S.; Manley-Harris, M. A convenient new analysis of dihydroxyacetone and methylglyoxal applied to Australian *Lptospermum* honeys. *Journal of Pharmacognosy and phytherapy*, **2011**, 4(1), 6-11

Tabel 3. Antibakteriaalsed näitajad metes.

Mesi	Dihüdroksü- atsetoon, mg/kg	Metüül- glüoksaal, mg/kg	Mitte- peroksiidne aktiivsus
M1	43	<6	<1,0
M2	59	<6	<1,1
M3	<12	<6	<1,0
M4	<11	5	<1,0
M5	<11	<6	<1,0
M6	<11	<6	<1,0
M7	<11	<6	<1,0
M8	<12	<6	<1,0
M9	14	<6	<1,0
M10	<11	<6	<1,0
M11	<11	<6	<1,0
M12	<11	<6	<1,0
M13	64	<6	<1,0
M14	153	<6	<1,1
M15	<12	<6	<1,1
M16	<12	<6	<1,0
M17	<11	<6	<1,0
M18	<12	<6	<1,0
M19	<10	<5	<6
M20	<11	<6	<1,0
M21	<11	<6	<1,0
M22	<11	<6	<1,0
M23	<10	<5	<1,0
M24	<11	<6	<1,0
M25	<11	<6	<1,0
M26	11	<6	<1,0
M27	<11	<6	<1,0
M28	<11	<6	<1,0
M29	<11	<6	<1,0
M30	<12	<6	<1,1

4. Mee tarbimise mõju polüfenoolide sisaldusele vereplasmas

Antud uuringu üheks eesmärgiks oli välja selgitada, kas pärast mee tarbimist on võimalik tuvastada polüfenoolide taseme kasvu vereplasmas (pilootkatse 5 vabatahtlikuga). Eelnevalt töötati välja *in vitro* sobiv meetodika, kasutades standardaineid ja inimese vereplasmat, polüfenoolide sisalduse määramiseks plasmas (modifitseeritud Folin-Ciocalteu meetod). Pilootkatse jaoks sobiv mesi valiti välja eespool toodud analüüsitulemuste põhjal. Selleks osutus kõige kõrgema

antioksidantide sisaldusega (953,8 mg AAE/100g) tatrimesi **M12**, milles oli polüfenoole 178,36 mgGAE/100 g ja flavonoide 7,74 mgQE/100g.

Uuringu läbiviijate poolt valmistati meejoogid (500 mL), vastavalt vabatahtliku kehakaalule, mee sisaldusega 1,5 g keha kilogrammi kohta. Toiduna pakuti saia samuti 1,5 g keha kilogrammi kohta. Kuna ilmad olid väga palavad, siis katse jooksul tarbitava vee kogust ei reglementeeritud.

Pilootkatses osales 5 vabatahtlikku (4 naist, 1 mees), kellest neli oli Tallinna Tehnikaülikoolist ja üks Eesti Kutseliste Mesinike Ühingu MTÜ-st. Kõik vabatahtlikud olid terved ja normaalse kehakaaluga (60-83 kg). Katses osalejad allkirjastasid kirjaliku teadliku nõusoleku selle kohta, et neid on informeeritud uuringu eesmärgist, neile on tutvustatud uuringu metoodikat ja sellega seonduvaid riske. Samuti kinnitasid, et on läbinud 2021. aastal tervisekontrolli, ei ole allergiat mee suhtes, ei põe kroonilisi haigusi (sh diabeeti) ja hetkel pole ägedaid haigusi.

Enne katset olid vabatahtlikud polüfenoolide vabal dieedil: vabatahtlikel paluti vältida alkoholi sisaldavaid jooke, kohvi, teed, kakaod, puuvilju, pähkleid ja köögivilju ning toidulisandeid. Pärast üleöö paastumist tarbis iga subjekt 15 minuti jooksul talle ettenähtud koguse mett ja saia.

Pärast mee konsumeerimist mõõdeti 5 tunni jooksul polüfenoolide sisaldus vereplasmas. Kokku võeti 5 veenivere proovi, millest esimene oli nullproov, st enne mee konsumeerimist ning seejärel 30 min, 1, 2 ja 5 tunni möödumisel.

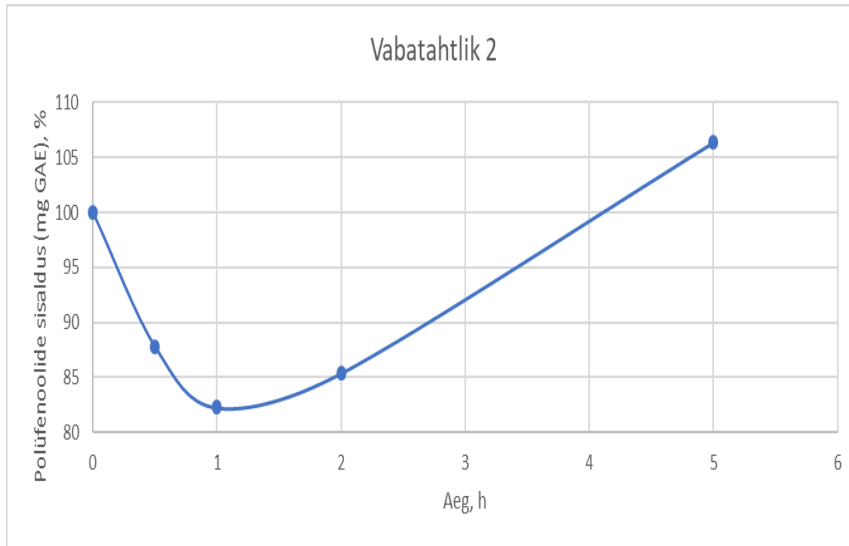
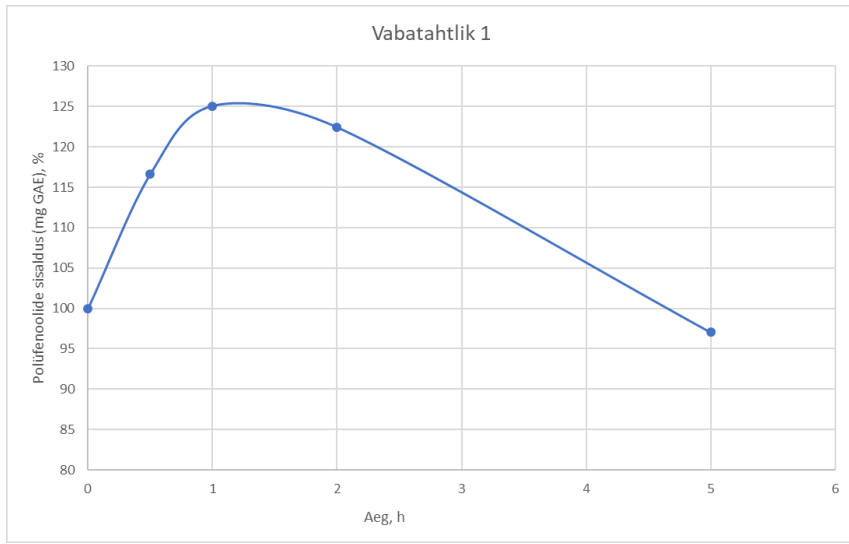
Veenivere võtmine toimus selleks spetsiaalselt ettevalmistatud ruumis vastava kvalifikatsiooniga meditsiinitöötajate poolt. Veenivere võtmiseks kasutati hepariiniga kaetud standardseid vaakumkatsuteid BD Vacutainer® (Becton Dickinson, Heidelberg, Saksamaa).

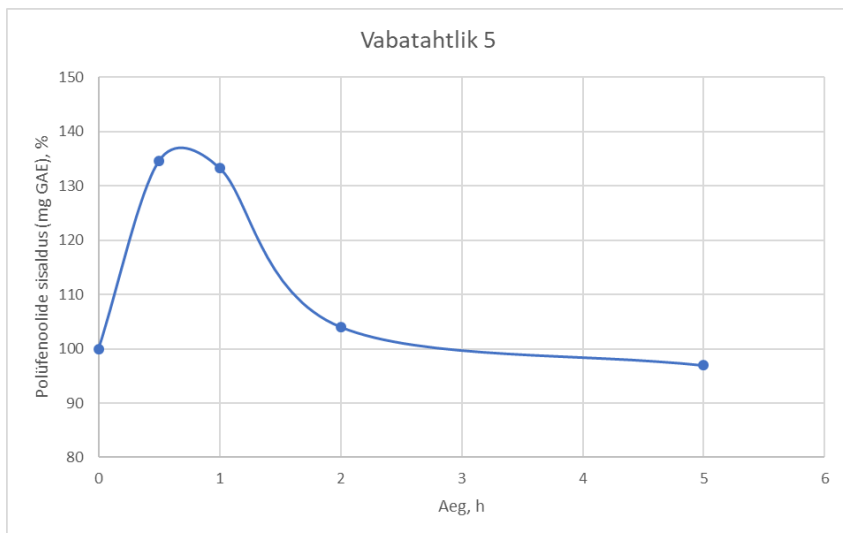
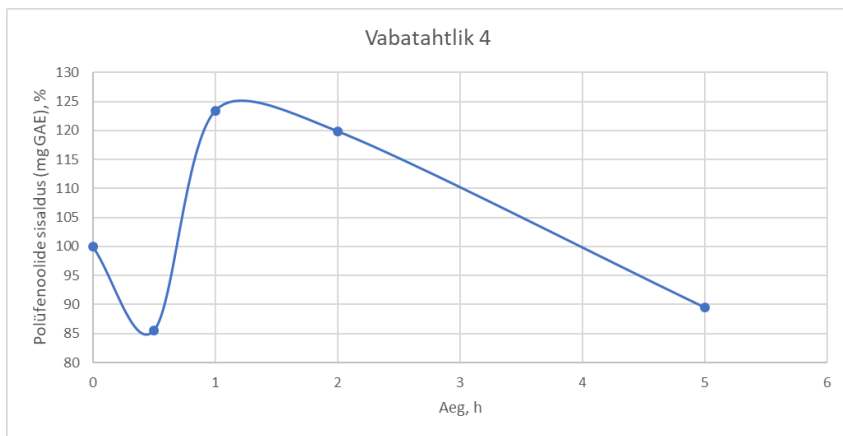
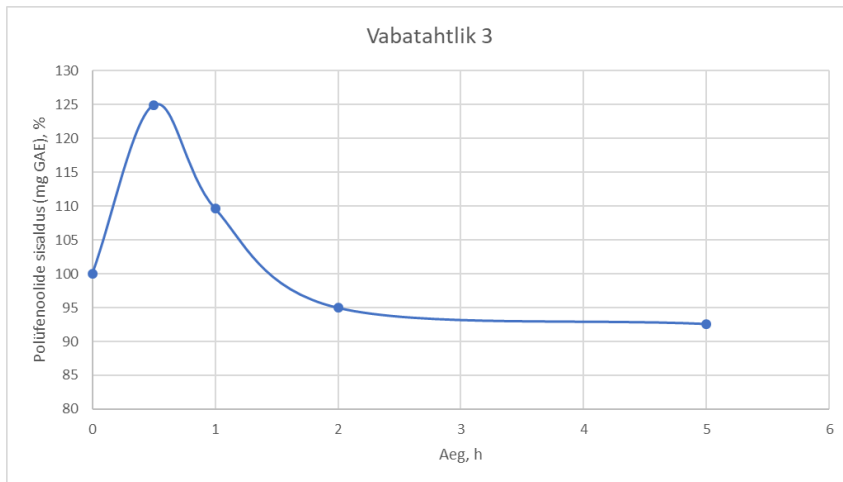
Vabatahtlike plasma polüfenoolide sisaldus oli erinev. Nullproovides varieerus see ligikaudu 29% (26,1 kuni 36,7 mg GAE/L), mis on normaalne. Suurt varieeruvust (64%) täheldati ka õunamahla läbiviidud sarnases uuringus¹⁶. Need erinevused jäid uuringu jooksul samaks. Analüüsides üksikute katsealuste plasma polüfenoolide tasemeid üksikutel ajahetkedel, selgus, et täheldatud muutused üldfenoolides olid üksikisikute vahel väga varieeruvad.

Polüfenoolide sisalduse dünaamika erinevate vabatahtlike vereplasmas on esitatud Joonisel 3. Polüfenoolide sisaldus nullproovis on võrdsustatud 100%-ga. Enamikel juhtudel saavutati maksimaalne polüfenoolide tase plasmas ühe tunni jooksul pärast mee tarbimist, erandiks oli Vabatahtlik 2. Vabatahtlik 2 plasmas langes polüfenoolide tase esimese tunni jooksul alla algtaseme, hakates siis aeglaselt tõusma jõudes maksimumini 5 tunnises proovis. Samuti esines langus Vabatahtliku 4 plasmaproovis 30 minuti jooksul, kuid hakkas siis kiiresti tõusma saavutades maksimumi 1 tunni jooksul. Sarnast tendentsi täheldati ka varasemalt läbiviidud uuringus, kus plasma antioksidantide sisaldus langes esimese tunni jooksul pärast mee tarbimist¹⁷.

¹⁶ Wruss, J.; Peter Lanzerstorfer, S P.; Huemer, S.; Himmelsbach, M.; Mangge, H.; Höglinger, O.; Weghuber, D.; Weghuber, J. Differences in pharmacokinetics of apple polyphenols after standardized oral consumption of unprocessed apple juice. *Nutrition Journal* **2015**, DOI 10.1186/s12937-015-0018-z

¹⁷ Schramm, D. D.; Karim, M.; Schrader, H. R.; Holt, R.R.; Cardetti, M.; Keen, K.L. Honey with High Levels of Antioxidants Can Provide Protection to Healthy Human Subjects. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1732–1735





Joonis 3. Polüfenoolide sisalduse muutus vereplasmas.

Keskmiselt tõusis plasmas polüfenoolide maksimaalne sisaldus 23%, jäädes vahemikku 6 – 35%. Kõige suurem tõus oli Vabatahtlik 5 puhul (algtase oli kõige madalam) ja kõige väiksem Vabatahtlik 2 puhul.

Gheldof *et al.* leidsid oma uuringus, et tatramee tarbimise järel tõuseb seerumi antioksidatiivsus 7%¹⁸.

5. Füüsikalised-keemilised kvaliteediparameetrid

Mee füüsikalised-keemilised kvaliteedi kriteeriumid on täpselt määratletud Euroopa Ühenduse suunistes 2001/110¹⁹.

Eesti Vabariigi põllumajandusministri määrusega 104 (20. nov. 2014.a.) on kehtestatud mee kvaliteedinäitajatele järgmised nõuded:

- 1) Fruktosi- ja glükoosisisaldus mitte alla 60 g 100 g kohta, lehemees ja õie-lehemee segus mitte alla 45 g 100 g kohta
- 2) Sahharoosisisaldus kuni 5 g 100 g kohta
- 3) Niiskusesisaldus kuni 20%, kanarbikumees kuni 23%
- 4) Vees lahustumatute ainete sisaldus kuni 0,1 g 100 g kohta
- 5) Elektrijuhtivus kuni 0,8 mS cm kohta va kanarbikumesi
- 6) Vabade hapete sisaldus kuni 50 mekv 1000 g kohta
- 7) Diastaasiaktiivsus pärast töötlemist ja segamist (Schade'i skaala järgi) vähemalt 8, looduslikult vähese ensüümisisaldusega mees (tsitrusemesi) vähemalt 3
- 8) Hüdroksümetüülfurfuraali (HMF) sisaldus pärast töötlemist ja segamist kuni 40 mg kg kohta

5.1 Niiskusesisaldus

Mesi on mesilase ensüümidega töödeldud ja ideaalse niiskustasemeni kontsentreeritud õite nektar. Nektari tõhusaks säilitamiseks muudavad mesilased selle paksemaks, viskoossemaks aineks, mida saab hoida tarus kaanetatud rakkudes - kargstruktuuris. Kõigepealt lisavad nad ensüüme, mis lagundavad kompleksuhkruid. Seejärel ladestavad nad nektari kuusnurksetesse kargedesse. Niiskuse väljapuhumiseks tekitavad mesilased tiibadega tuult. Lisaks sellele hoiavad mesilased tarus temperatuuri 33,8-36 °C. Kui nektar pakseneb ja saavutab umbes 17,6% või sellest madalama niiskuse taseme, katavad mesilased vahaga saadud mee kinni.

Niiskusesisaldus on üks olulisemaid mee kvaliteedinäitajaid, mis mõjutab mee lahustuvust, kristalliseerumist, aroomi, maitset, värvust ja säilivust. Tavaliselt varieerub mee niiskusesisaldus

¹⁸ Gheldof, N.; Wang, X-H.; Engeseth, N.J. Buckwheat Honey Increases Serum Antioxidant Capacity in Humans. *J. Agric. Food. Chem.* **2003**, *51*, 1500-1505.

¹⁹ Council Directive of the European Union, "Council directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey," *Official Journal of the European Communities*, pp. 47–52, 2002.

vahemikus 15-21%, erandiks on kanarbikumesi. Kui niiskusesisaldus on üle 20% võivad selles hakata toimuma käärimisprotsessid²⁰.

Uuritud mete niiskusesisaldus, elektrijuhtivus, diastaasiaktiivsus, vabade hapete ja HMF sisaldused on esitatud Tabelis 4.

Uuritud meeproovide niiskusesisaldused olid vahemikus 16,2 – 21,0%, keskmine väärtus 18,5%. Kvaliteetmee normidele vastasid neist 13. Üle 20% sisaldasid niiskust 6 proovi, ühel juhul neist (M14) oli tegemist kanarbikumega, mille niiskusesisalduseks on lubatud kuni 23%. Samuti võisid M13, M20 ja M21 vähesel määral sisaldada kanarbikumett.

Tabel 4. Uuritud mete valitud füüsikalise-keemilised parameetrid.

Mesi	Niiskus, %	Elektrijuhtivus, mS/cm	Diastaasiaktiivsus, Schade arv	Vabad happed, mmol/kg	HMF, mg/kg
M1	18,7	0,40	28,6	22	4,8
M2	18,5	0,53	42,3	23	10,9
M3	17,4	0,37	34,4	21	5,6
M4	16,2	0,83	32,4	22	3,2
M5	16,4	0,27	22,7	24	36,9
M6	18,4	0,28	16,3	20	17,7
M7	18,6	0,11	19,1	11	<1,1
M8	20,8	0,28	19,4	20	7,1
M9	20,4	0,38	45	34	2,9
M10	16,7	0,22	14	14	7,2
M11	16,6	0,45	33,5	15	<1,1
M12	17,2	0,37	36,4	44	23,4
M13	20,1	0,57	43,2	32	2,5
M14	20,6	0,83	55,8	35	1,6
M15	19,5	0,37	54	30	2,8
M16	18,7	0,32	37,2	20	7,8
M17	19,2	0,39	42,8	29	3,1
M18	18,8	0,39	33	27	2,2
M19	17,9	0,23	11,7	15	2,4
M20	21,0	0,53	43,8	30	1,7
M21	20,2	0,34	20,2	24	2,2
M22	17,2	0,50	41,9	33	6,8
M23	18,9	0,37	14	8	<1,0
M24	18,3	0,19	18,2	16	1,1
M25	18,9	0,27	24,8	25	25,6

²⁰da Silva, M.P.; Gauche, G.; Gonzaga, L.; Oliveira Costa, A.; Fett, R. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry* **2016**, *196*, 309-323.

M26	16,0	0,26	17,4	17	15,6
M27	18,7	0,23	31	18	8,1
M28	18,8	0,25	23,8	19	5,4
M29	18,3	0,14	11,3	8	<1,1
M30	18,5	0,39	19,9	24	40,1
Keskmine	18,5	0,37	29,60	22,67	9,57
Vahemik	16,2-21,0	0,11-0,83	11,3-55,8	8,0-44,0	<1,0-40,1

5.2. Elektri juhtivus

Elektri juhtivus, mõõdetakse millisiimensites sentimeetri kohta, näitab mee omadust juhtida elektrivoolu, mis on otseses sõltuvuses lahuses sisalduvate ionide ja mineraalainete hulgaga²¹. Mida suurem on nende sisaldus, seda suurem ka elektri juhtivus.

Kõikide uuritud mete elektri juhtivus jäi vahemikku 0,11 kuni 0,83 mS/cm. Sellest võib oletada, et tegu on õiemetega. Kõige kõrgemad väärtused olid proovidel M4 ja M14 (0,83 mS/cm). M14 puhul oli tegemist kanarbikumeega. Kanarbikumeel on tavaliselt nektarimetest üks kõrgemaid elektri juhtivuse väärtuseid. Soome kanarbikumetes on elektri juhtivuse väärtuseks saadud 0,73 – 1,21 mS/cm²². Madalamad elektri juhtivuse väärtused uuritud meeproovidest olid kevadel korjatud proovidel (M7, M8, M10, M19, M24 ja M29) jäädes vahemikku 0,11-0,23 mS/cm. Järelikult on nendes metes väike mineraalainete sisaldus.

5.3. Diastaasi aktiivsus

Diastaasi aktiivsus on mee kvaliteeti ja värskust iseloomustavaks näitajaks. Värskes mees on mesilaste poolt lisatud ensüümi (diastaas) aktiivsus maksimaalne. Aja jooksul ja kuumutamisel ensüümi aktiivsus mees langeb²³.

Uuritud mete diastaasi aktiivsus (Schade skaalas) varieerus vahemikus 11,3 -55,8, millest kõrgeim väärtus kuulus kanarbikumeele M14. Saadud tulemused langevad hästi kokku varem Eestis uuritud meeproovide tulemustega²⁴. Madalama ensüümi sisaldusega meed (M7, M8, M10, M19, M29) on toodetud varakevadel korjatud nektarist, millel on kõrgem suhkrusisaldus (Tabel 5). Saadud tulemused on kooskõlas kirjanduse andmetega²⁵. Kõik uuritud meed vastasid diastaasi aktiivsuse näitajate osas kvaliteetmee nõuetele.

²¹ A-Rahaman, N.L.; Chua, L.S.; Sarmidi, M.R.; Aziz, R. Physicochemical and radical scavenging activities of honey samples from Malaysia. *Agric. Sci.* **2013**, *4*, 46–51.

²² Salonen, A.; Virjamo, V.; Tammela, P.; Fauch, L.; Julkunen-Tiitto, R. Screening bioactivity and bioactive constituents of Nordic unifloral honeys. *Food Chem.* **2017**, *237*, 214–224.

²³ Pita-Calvo, C.; Vazquez, M. Differences between honedew and blossom honeys: A review. *Trends in Food Science & Technology*, **2017**, *59*, 79-87.

²⁴ Kivima, E.; Tanilas, K.; Martverk, K.; Rosenvald, S.; Timberg, L.; Laos, K. The composition, physicochemical properties, antioxidant activity, and sensory properties of estonian honeys. *Foods* **2021**, *10*, 1–14, doi:10.3390/foods10030511.

²⁵ da Silva, M.P.; Gauche, G.; Gonzaga, L.; Oliveira Costa, A.; Fett, R. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry* **2016**, *196*, 309-323.

5.4 Vabade hapete sisaldus

Vabade hapete sisaldus näitab mee kvaliteedi langust. Nende kontsentratsiooni suurenemine on tingitud suhkrute käärimisel tekkivatest orgaanilistest hapetest. Uuritud mete vabade hapete sisaldused jäid vahemikku 8,0 kuni 44,0 mmol/kg ja vastasid seega normidele.

5.5 Hüdroksümetüülfurfuraal

Hüdroksümetüülfurfuraal e 5-hüdroksümetüülfuraldehüüd (HMF) on üks kõige olulisemaid mee kvaliteedi indikaatoreid, mis näitab mee värskest. Kuumutamisel ja pikaajalisel säilitamisel selle ühendi kontsentratsioon suureneb. HMF tekib mees sisalduvate redutseerivate suhkrute happekatalüütilisel lagunemisel ja ka Maillardi reaktsiooni (mee kuumutamisel aminohapete ja redutseerivate suhkrute vahel toimuv keemiline reaktsioon) tulemusel²⁶.

Kõikide uuritud mete HMF sisaldused jäid alla 40 mg/kg (erandina M30, mis oli poest ostetud mesi), seega vastasid seadusega ettenähtud piirnormidele. Värsketes kuumutamata metes M7, M11, M23 ja M29 praktiliselt puudus HMF (alla 1,1 mg/kg).

Kvaliteetmete normidele (HMF alla 15 mg/kg) vastavateks osutusid 24 mett.

5.6. Suhkrute sisaldused

Mesilased toodavad mett süsivesikuid sisaldavatest taime eksudaatidest lisades sinna ensüüme. Seetõttu on mesi keeruline segu, mis koosneb peamiselt süsivesikutest (kuni 90%), veest (10-20 massiprotsenti) ja minoorsetest komponentidest. Mee peamised suhkrud on monosahhariidid glükoos ja fruktoos ning palju väiksemas koguses leidub di- ning trisahhariide²⁷. Suhkrute sisaldus sõltub mee botaanilisest päritolust ning peaaegu kõikides meetüüpides prevaleerib fruktoos. Keskmise fruktoosi ja glükoosi suhe (F/G) mees on 1,2:1. Kuna fruktoos lahustub paremini vees ja on ka magusam kui glükoos, siis on suurema fruktoosisisaldusega meed kauem vedelad ja magusamad. Samuti aitab hinnata mee kristalliseerumist glükoosi niiskuse suhe, väga kiiresti kristalliseeruvad meed, mille G/niiskus on üle 2²⁷.

Suhkrute sisalduse (keskmiselt 73,69 g/100g) poolest vastasid uuritavad meed kvaliteedinõuetele. Kõikides metes oli fruktoosisisaldus suurem glükoosisisaldusest, keskmised vastavalt 40,0 ja 32,88 g/100g. Keskmise fruktoosi/glükoosi suhe oli 1,25. Teistest eristus Saaremalt pärit proov M4, mille F/G oli 1,51.

Kevadiste mete puhul täheldati kõrget G/niiskus suhet - M7, M10, M11, M19, M29 puhul üle 2 ja M23 ning M24 oli G/niiskus 1,84.

²⁶da Silva, M.P.; Gauche, G.; Gonzaga, L.; Oliveira Costa, A.; Fett, R. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry* **2016**, *196*, 309-323.

²⁷ Pita-Calvo, C.; Vazquez, M. Differences between honedew and blossom honeys: A review. *Trends in Food Science&Technology*, **2017**, *59*, 79-87.

Sahharoosisaldus oli kõikide analüüsitud proovide puhul alla 2 g/100g kohta, jäädes seadusega etteantud piiridesse.

Tabel 5. Suhkrute sisaldused.

Mesi	Fruktoos, g/100g	Glükoos, g/100 g	F+G, g/100 g	F/G	G/Niiskus	Sahharoos, g/100 g
M1	41,57	31,64	73,20	1,31	1,69	<2,0
M2	39,08	31,33	70,42	1,25	1,69	<2,0
M3	40,19	33,08	73,28	1,22	1,90	<2,0
M4	42,80	28,38	71,18	1,51	1,75	<2,0
M5	41,47	32,19	73,65	1,29	1,96	<2,0
M6	44,73	32,65	77,38	1,37	1,77	<2,0
M7	41,15	40,83	81,98	1,01	2,20	<2,0
M8	46,59	34,09	80,68	1,37	1,64	<2,0
M9	41,84	29,76	71,60	1,41	1,46	<2,0
M10	41,14	36,19	77,34	1,14	2,17	<2,0
M11	40,49	34,52	75,01	1,17	2,08	<2,0
M12	38,45	29,16	67,61	1,32	1,70	<2,0
M13	39,62	28,65	68,27	1,38	1,43	<2,0
M14	39,95	29,52	69,47	1,36	1,43	<2,0
M15	43,59	32,28	75,87	1,35	1,66	<2,0
M16	45,10	32,12	77,22	1,41	1,72	<2,0
M17	42,54	37,03	79,56	1,15	1,93	<2,0
M18	44,04	36,61	80,65	1,20	1,95	<2,0
M19	44,82	38,26	83,08	1,17	2,14	<2,0
M20	36,94	29,88	66,82	1,24	1,42	<2,0
M21	38,95	31,09	70,04	1,25	1,54	<2,0
M22	37,61	27,79	65,40	1,35	1,62	<2,0
M23	37,19	34,73	71,92	1,07	1,84	<2,0
M24	40,75	33,66	74,41	1,21	1,84	<2,0
M25	35,82	31,66	67,47	1,13	1,67	<2,0
M26	41,25	32,62	73,88	1,27	2,04	<2,0
M27	37,68	33,25	70,93	1,14	1,78	<2,0
M28	39,63	34,72	74,35	1,14	1,85	<2,0
M29	42,33	37,69	80,02	1,12	2,06	<2,0
M30	36,80	31,07	67,87	1,18	1,68	<2,0
Keskmine	40,80	32,88	73,69	1,25	1,79	
Vahemik	36,8 - 46,6	28,4-40,8	65,4-83,1	1,01- 1,51	1,43 - 2,20	

6. Värvus

Mee värvus on seotud temas sisalduvate komponentidega nagu mineraalained, fenoolsed ühendid, õietolm jne. Samuti mõjutavad mee värvust Maillardi reaktsiooniproduktid ja fruktoosi karamellistumine²⁸. Sõltuvalt korjetaimedest võib mee värvus varieeruda värvusetusest kuni tumepruunini²⁹.

Uuritud mete L* -väärtused varieerusid vahemikus 30,36 kuni 59,05 (Tabel 6). Kõige tumadam (väikseim L* -väärtus) oli tatramesi M12 (30,36), temale järgnesid kanarbikumesi M14, tatramesi M15 ja kanarbikumesi M2 (vastavalt väärtustega 34,71; 35,13 ja 39,24). M12 oli ka punane värvuskomponent üks kõrgemaid. Samuti sisaldasid need meed rohkem polüfenoolseid ühendeid kui heledad meed.

Saadud tulemused on kooskõlas kirjanduses leiduvate andmetega, Poola tatramete keskmised L* -väärtused olid 41,5³⁰.

Kevadiseste mete L* -väärtused olid kõige kõrgemad (kõige heledamad), domineeris rohekas toon.

Tabel 6. Mete värvikoordinaatide väärtused.

Mesi	Värvus	L* - väärtus	a* - väärtus	b* - väärtus
M1		41,81	19,04	34,97
M2		39,24	19,8	35,08
M3		51,25	9,14	45,72
M4		44,31	15,09	41,56
M5		43,67	13,28	39,9
M6		44,65	11,7	36,17
M7		53,8	-0,97	25,49
M8		51,68	7,15	41,86
M9		37,03	17,75	33,59
M10		58,44	0,82	41,58
M11		51,95	1,5	34,31
M12		30,36	21,85	16,43
M13		46,86	14,69	44,28
M14		34,71	19,01	32,16
M15		35,13	20,66	34,38

²⁸ Tuberoso, C.I.G.; Jerković, I.; Sarais, G.; Congiu, F.; Marijanović, Z.; Kuš, P.M. Color evaluation of seventeen European unifloral honey types by means of spectrophotometrically determined CIE L*a*b* chromaticity coordinates. *Food Chem.* **2014**, *145*, 284–291.

²⁹ Piotraszewska-Pajak, A.; Gliszczynska-Swigło, A.; Piotraszewska-Pajak, A. Directions of Colour Changes of Nectar Honeys Depending on Honey Type and Storage Conditions. *J. Apic. Sci.* **2015**, *59*, 51–61.

³⁰ Kus, P.M.; Congiu, F.; Teper, T.; Sroka, Z.; Jercovic, I. Antioxidant activity, color characteristics, total phenol content and general HPLC fingerprints of six Polish unifloral honey types. *LWT- Food Science and Technology* **2014**, *55*, 124-130.

M16		42,66	12,28	36,33
M17		47,41	14,65	43,64
M18		44,92	9,69	30,82
M19		44,37	3,97	34,86
M20		42,34	12,03	32,49
M21		47,09	9,97	34,4
M22		44,24	18,91	34,2
M23		59,05	-0,2	29,45
M24		46,57	1,11	31,66
M25		48,08	8,63	39,68
M26		52,04	4,38	39,94
M27		46,55	8,03	33,97
M28		38,18	8,86	34,19
M29		48,17	0,16	28,39
M30		57,46	9,5	47,55

7 Statistiline analüüs

7.1 Korrelatsioonianalüüs

Hindamaks mees määratud parameetrite omavahelisi seoseid koostati korrelatsioonimaatriks kasutades kõiki erineva väärtusega parameetreid – niiskus, elektriline juhtivus, diastaasi aktiivsus, vabad happed, DHA, 5-HMF, fruktoos, glükoos, fruktoosi ja glükoosi summa, glükoosi-niiskuse suhe, polüfenoolide sisaldus, flavonoidide sisaldus, vesilahustuvate antioksidantide sisaldus, rasvlahustuvate antioksidantide sisaldus ning värvuse L, a ja b- koordinaadid. Vastavalt on tabelis 7 toodud saadud tulemused. Punasega on ära toodud suurt korrelatsiooni ehk seost omavad parameetrid ($<0,80$) ja oranžiga on toodud märgatavat seost omavad väärtused ($<0,75$).

Suurimaid korrelatsioone on näha polüfenoolide ja flavonoidide vahel, kus korrelatsioon on 0,9 või suisa enam. Samuti on tugevalt seotud polüfenoolidega ka vesilahustuvad antioksidandid (0,89) ja märgatavalt ka rasvlahustuvad antioksidandid (0,78). Tulemuste alusel saab oletada, et mee antioksidantsus on tingitud fenoolsetest ühenditest. Sellist väidet kinnitavad ka teised meeuuringud, mis on leidnud tugevaid seoseid antioksidantide ja fenoolsete ühendite ja flavonoidide leidumise vahel ³¹.

Tähelepanuväärne on ka vabade hapete seos nii polüfenoolide, flavonoidide kui ka rasvlahustuvate antioksidantidega. Nimetatud seos tuli välja ka eelneval Eesti mete süvauuringul tehtud analüüsil, mis seostas ka värvust mee positiivsete omadustega ³². Käesolevas uuringus leiti, et parimat seost

³¹ Dżugan, M.; Grabek-Lejko, D.; Swacha, S.; Tomczyk, M.; Bednarska, S.; Kapusta, I. Physicochemical quality parameters, antibacterial properties and cellular antioxidant activity of Polish buckwheat honey. *Food Biosci.* **2020**, *34*, 100538, doi:10.1016/j.fbio.2020.100538.

³² Kivima, E.; Tanilas, K.; Martverk, K.; Rosenvald, S.; Timberg, L.; Laos, K. The composition, physicochemical properties, antioxidant activity, and sensory properties of estonian honeys. *Foods* **2021**, *10*, 1–14, doi:10.3390/foods10030511.

omab ainult värvuse koorinaat a , mis kirjeldab roheline – punase skaalat. Suurimad polüfenoolide, flavonoidide ja antioksidantide väärtused saadi suurimate a väärtuste korral (a kuni 21), mis viitab punakale toonile, rohekad negatiivsed toonid nagu meel M7, aga vähestele polüfenoolidele.

Väiksemaid seoseid omab diastaasi aktiivsus vabade hapetega ning samuti värvusega a . Suhkrute puhul on seosed tingitud võrreldavate parameetrite olemusest – fruktoosi ja glükoosi summaarne väärtus tulenebki fruktoosist ja glükoosist.

Tabel 7. Korrelatsioonimaatriks metes määratud omadustele.

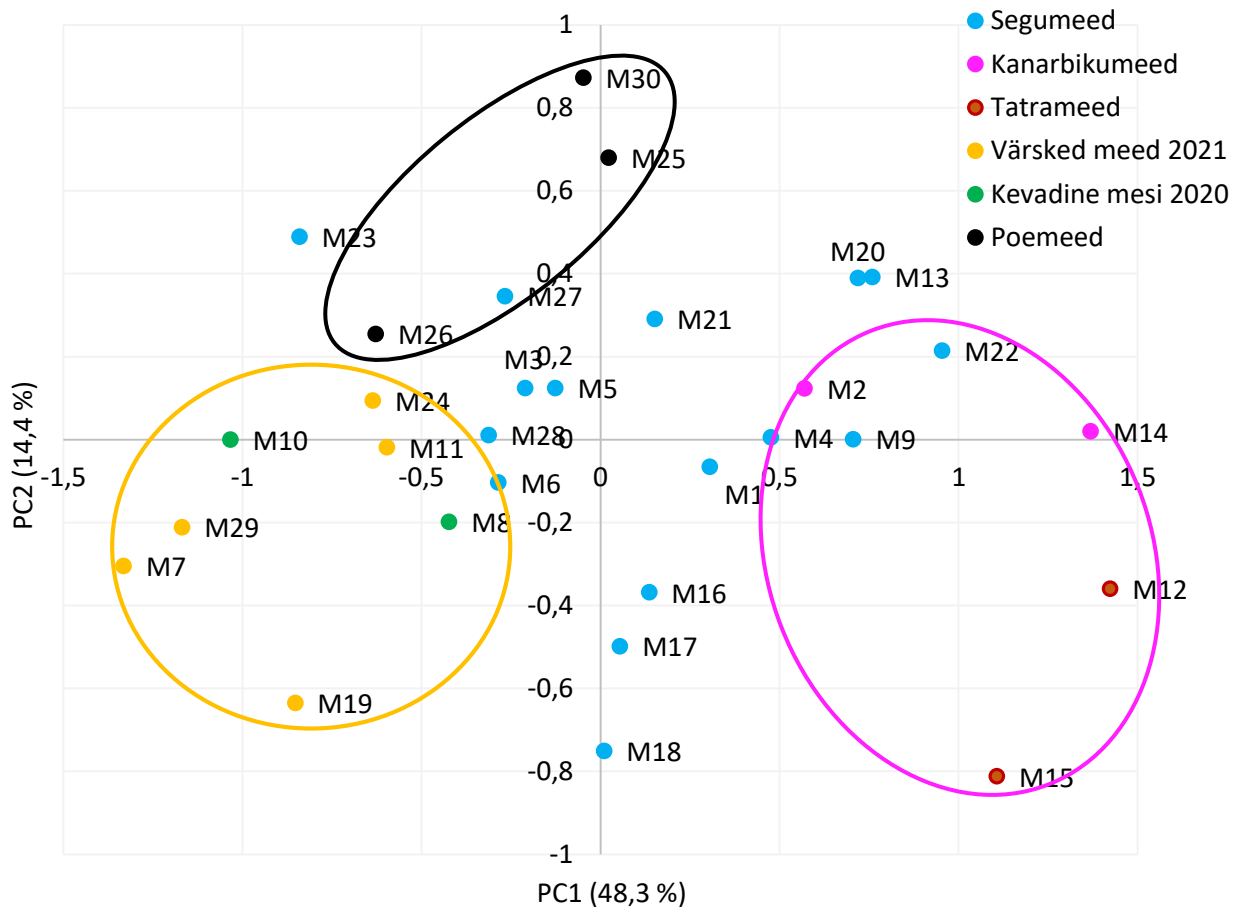
	Niiskus	El. juhtivus	Diastaasi aktiivsus	Vabad happed	DHA	5-HMF	Fruktoos	Glükoos	F+G	G/Niiskus	Polifenoolid	Flavonoidid	Vesilah. AO	Rasvlah. AO	Värv L	Värv a	Värv b
Niiskus	1																
El.juhtivus	0.132	1															
Diastaasi ak.	0.345	0.670	1														
Vabad h.	0.283	0.529	0.751	1													
DHA	0.345	0.610	0.488	0.335	1												
5-HMF	-0.320	-0.147	-0.205	0.195	-0.147	1											
Fruktoos	-0.018	-0.158	-0.109	-0.184	-0.100	-0.259	1										
Glükoos	-0.099	-0.666	-0.541	-0.686	-0.316	-0.251	0.368	1									
F+G	-0.074	-0.519	-0.411	-0.547	-0.261	-0.308	0.799	0.853	1								
G/Niiskus	-0.654	-0.575	-0.610	-0.688	-0.424	-0.012	0.291	0.814	0.690	1							
Polüfenoolid	0.139	0.503	0.721	0.836	0.321	0.037	0.038	-0.470	-0.283	-0.445	1						
Flavonoidid	-0.029	0.473	0.634	0.809	0.316	0.240	-0.106	-0.519	-0.395	-0.387	0.901	1					
Vesilah. AO	0.053	0.381	0.651	0.807	0.098	0.081	-0.072	-0.468	-0.344	-0.402	0.898	0.876	1				
Rasvlah. AO	0.067	0.365	0.601	0.713	0.048	0.039	-0.089	-0.399	-0.308	-0.361	0.780	0.763	0.925	1			
Värv L	-0.228	-0.340	-0.625	-0.685	-0.346	0.057	-0.100	0.443	0.231	0.480	-0.719	-0.712	-0.642	-0.550	1		
Värv a	0.212	0.594	0.766	0.853	0.388	0.164	-0.040	-0.713	-0.484	-0.679	0.826	0.782	0.732	0.642	-0.769	1	
Värv b	-0.062	0.159	-0.021	-0.083	-0.011	0.245	0.094	-0.134	-0.034	-0.053	-0.250	-0.238	-0.289	-0.233	0.428	-0.006	1

G – glükoos, F+G – fruktoosi ja glükoosi summaarne väärtus, AO – antioksidandid, el. juhtivus – elektri juhtivus, Diastaasi ak – diastaasi aktiivsus, vabad h – vabad happed.

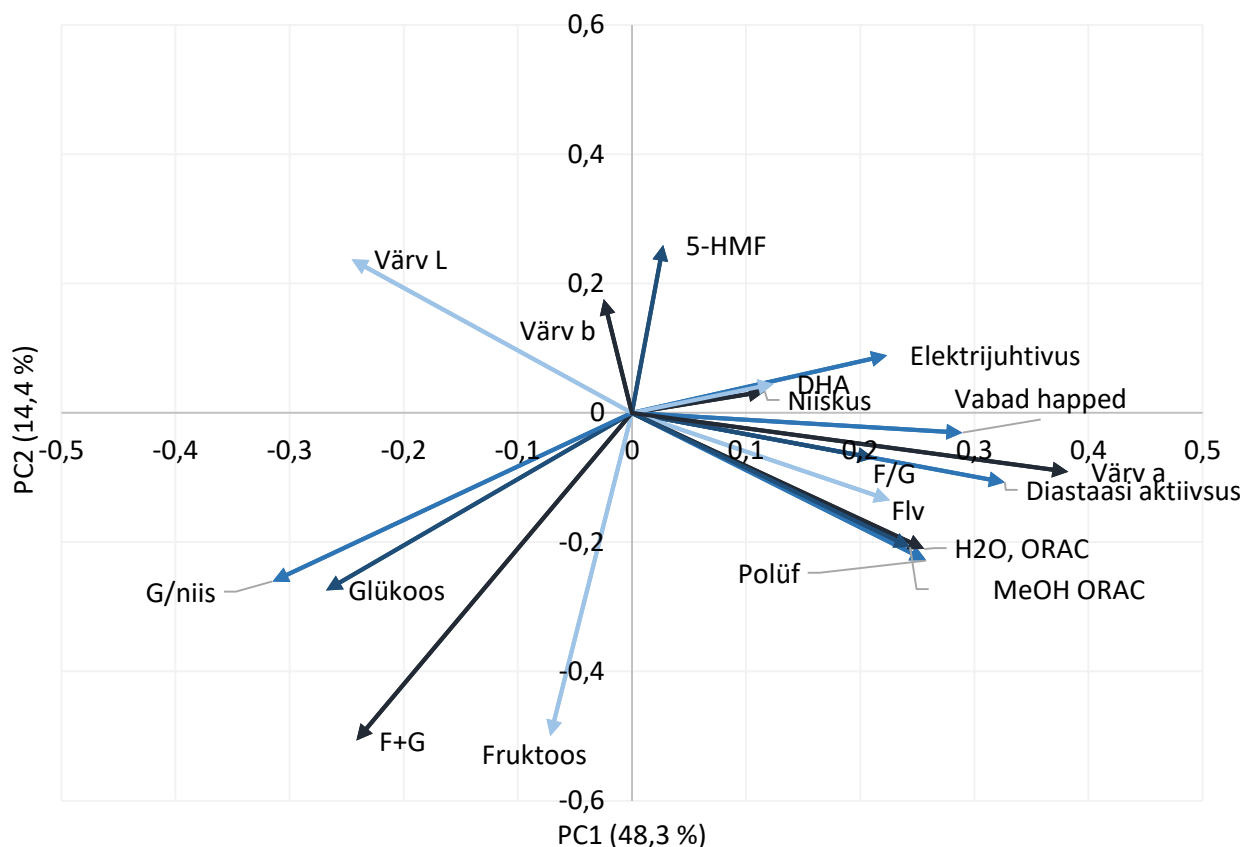
7.2 Peakomponentide analüüs (PCA)

Uurimise alla võeti meeproovid M1-M30 ning neid hinnati vastavalt 18 parameetri alusel (niiskus, elektrijuhtivus, diastaasi aktiivsus, vabad happed, DHA, 5-HMF, fruktoos, glükoos, fruktoosi ja glükoosi summa (F+G), fruktoosi-glükoosi suhe (F/G), glükoosi-niiskuse suhe (G/Niiskus), polüfenoolide sisaldus, flavonoidide sisaldus, vesilahustuvad antioksidandid (AO), rasv lahustuvad AO, värvuse L-koordinaat, värvuse a-koordinaat, ja värvuse b-koordinaat). Hinnati 30 erineva mee jaotumist, kus meed jaotati 6 gruppi – segumeed, kus ei olnud tuvastatud purgilt ühtegi täpsustust või mee kevadist päritolu; kanabrikumesi; tatramesi; värske mesi – aastal 2021 kogutud mesi, mis kogumise aja tõttu oli tõenäoliselt kevadine mesi; poemesi – puudus mee vanust ja muud tausta sisaldav info; ning kaks 2020 aasta kevadist mett. Kõik saadud 15 arvulist parameetrit normaliseeriti skaalal 1-0 vältimaks erinevate parameetrite suurusjärgude erinevuse mõju. PCA tulemused annavad võimaluse hinnata proovide jaotumist sarnaste tunnuste alusel.

Tulemuse on esitatud peakomponent 1 (PC1) ja peakomponent 2 (PC2) alusel, mis katavad summaarselt 64,7% koguvariatsioonist. Joonisel 4 on toodud analüüsitud mete jaotus peakomponentide alusel, kus värvidega on eristatavad eelnimetatud 6 gruppi, ning joonisel 5 tunnustuse jaotumine samal skaalal.



Joonis 4. Meeproovide M1-M30 jaotus peakomponentide PC1 ja PC2 alusel. Välja toodud peamised 3 iseloomulikku grupeerumist.



Joonis 5. Meeproovide tunnuste jaotus peakomponentide PC1 ja PC2 alusel.

Mete puhul on näha kolme peamise rühma tekkimist, mis on joonisel toodud kollase, roosa ja musta ovaaliga. Nimelt on eristatavad kevadised ja värsked meed, milledele on omane väiksem elektrijuhtivus, polüfenoolide ja flavanoidide sisaldus ning ka väiksem antioksüdantide sisaldus. Kevadiste mete puhul on tuvastatav ka leiduvate suhkrute ja niiskuse vahel. Sarnaseid eripärasid kevadiste mete kohta on toodud Poola mete uuringus Ratiu *et al.*³³, mille üheks seletuseks võib olla kevadiste taimede liigivaesus. Üheks võimalikuks kultuuriks oleks raps, kus rapsimeele on omane väike polüfenoolide sisaldus koos samaaegse vähese elektrijuhtivusega Pauliuc *et al.*³⁴. Samuti on värsked meed värvuselt heledad, omades suurt L-koordinaadi väärtust, mis on vastasmõjus antioksüdantide ning flavonoidide ja polüfenoolide sisaldusega.

Teiseks omanäoliseks grupiks võib jaotada tatra- ja kanabrikumee proovid vastavalt M12, M15 ja M2, M14. Nimetatud metel leidub suurel hulgal rasv- ja vesilahustuvaid antioksüdante, flavonoide, polüfenoolide ning vabu happeid. Samuti on ainsad DHA-d sisaldavad meed nimetatud grupis. Saadud tulemused on ootuspärased, kuna kirjanduses on välja toodud kanarbiku ja tatrameele

³³ Ratiu, I.A.; Al-Suod, H.; Bukowska, M.; Ligor, M.; Buszewski, B. Correlation study of honey regarding their physicochemical properties and sugars and cyclitols content. *Molecules* **2020**, *25*, doi:10.3390/molecules25010034

³⁴ Pauliuc, D.; Dranca, F.; Oroian, M. Antioxidant activity, total phenolic content, individual phenolics and physicochemical parameters suitability for Romanian honey authentication. *Foods* **2020**, *9*, doi:10.3390/foods9030306

omased suurem elektrilinejuhtivus, ja fenoolsete ühendite olemasolu^{35,36}. Samuti on omavahelises korrelatsioonis polüfenoolid, flavonoidid ning antioksüdantide leidumine (nii vesi- kui rasvlahustuvate), mis on suuremad tatra- ja kanarbikumetes ning osades analüüsitud segumetes. Iseloomulik on ka tume värvus, mida kirjeldavad väikesed L ja suured a koordinaadi väärtused. Sarnaseid seoseid täheldati ka 2021 Poola mete uuringus Starowicz *et al.* poolt³⁷, kus tatrameed omasid tumedaid värvusi ning positiivsete ühendite hulka.

Segumete varieeruvus on loomupärane, arvestades nende erinevaid kogumiskohti ning võimalikke mitmekülgseid taimseid päritolusid. Saadud mete seas oli toodud välja nii soo- kui metsataimede mett ning ka ökoloogilist päritolu. Seetõttu võib leida segumee proovidest äärmuseid, mis sarnanevad pigem värsketele ja kevadistele metele ning ka suure aktiivsusega kanarbiku- ja tatrametele. Varieeruvus polüfloorsetel metel on lai, mida kinnitavad võrdlused rahvusvaheliste mete füüsikalise-keemiliste parameetrite vahel³⁸.

Kolmandaks äratuntavaks rühmaks koondusid poest ostetud meed, mille peamiseks iseloomulikuks jooneks oli 5-HMF sisaldus. Suure tõenäosusega on tegu ajalise teguriga, kuna poest ostetud mete puhul ei ole täpselt teada nende vanus ning säilitustingimused võivad olla väga varieeruvad. Seda kinnitavad ka ülevaated katsetest mete ja ka teiste toiduainete säilitamisel aastate kaupa, kus on tuvastatud otsene ajaline 5-HMF-i kontsentratsiooni kasv³⁹. Samuti on 5-HMF kontsentratsiooni suuremat kasvu seostatud kõrgemate temperatuuridega ning happelisemate metega⁴⁰. Korrelatsioone mees leiduvate polüfenoolide, flavonoidide ja antioksüdantide omaduste ühisel muutumisel on näidanud mitmed uurimistööd^{41, 42}, mille alusel on seatud piirnormid ning kvaliteedinäitajad metele. Saadud tunnuste jaotus on vastavuses

³⁵Kavanagh, S.; Gunnoo, J.; Marques Passos, T.; Stout, J.C.; White, B. Physicochemical properties and phenolic content of honey from different floral origins and from rural versus urban landscapes. *Food Chem.* **2019**, *272*, 66–75, doi:10.1016/j.foodchem.2018.08.035

³⁶Alves, A.; Ramos, A.; Gonçalves, M.M.; Bernardo, M.; Mendes, B. Antioxidant activity, quality parameters and mineral content of Portuguese monofloral honeys. *J. Food Compos. Anal.* **2013**, *30*, 130–138, doi:10.1016/j.jfca.2013.02.009.

³⁷Starowicz, M.; Ostaszuk, A.; Zieliński, H. The relationship between the browning index, total phenolics, color, and antioxidant activity of polish-originated honey samples. *Foods* **2021**, *10*, doi:10.3390/foods10050967

³⁸Albu, A.; Radu-Rusu, C.G.; Pop, I.M.; Frunza, G.; Nacu, G. Quality assessment of raw honey issued from Eastern Romania. *Agric.* **2021**, *11*, doi:10.3390/agriculture11030247

³⁹Shapla, U.M.; Solayman, M.; Alam, N.; Khalil, M.I.; Gan, S.H. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: effects on bees and human health. *Chem. Cent. J.* **2018**, *12*, 1–18, doi:10.1186/s13065-018-0408-3.

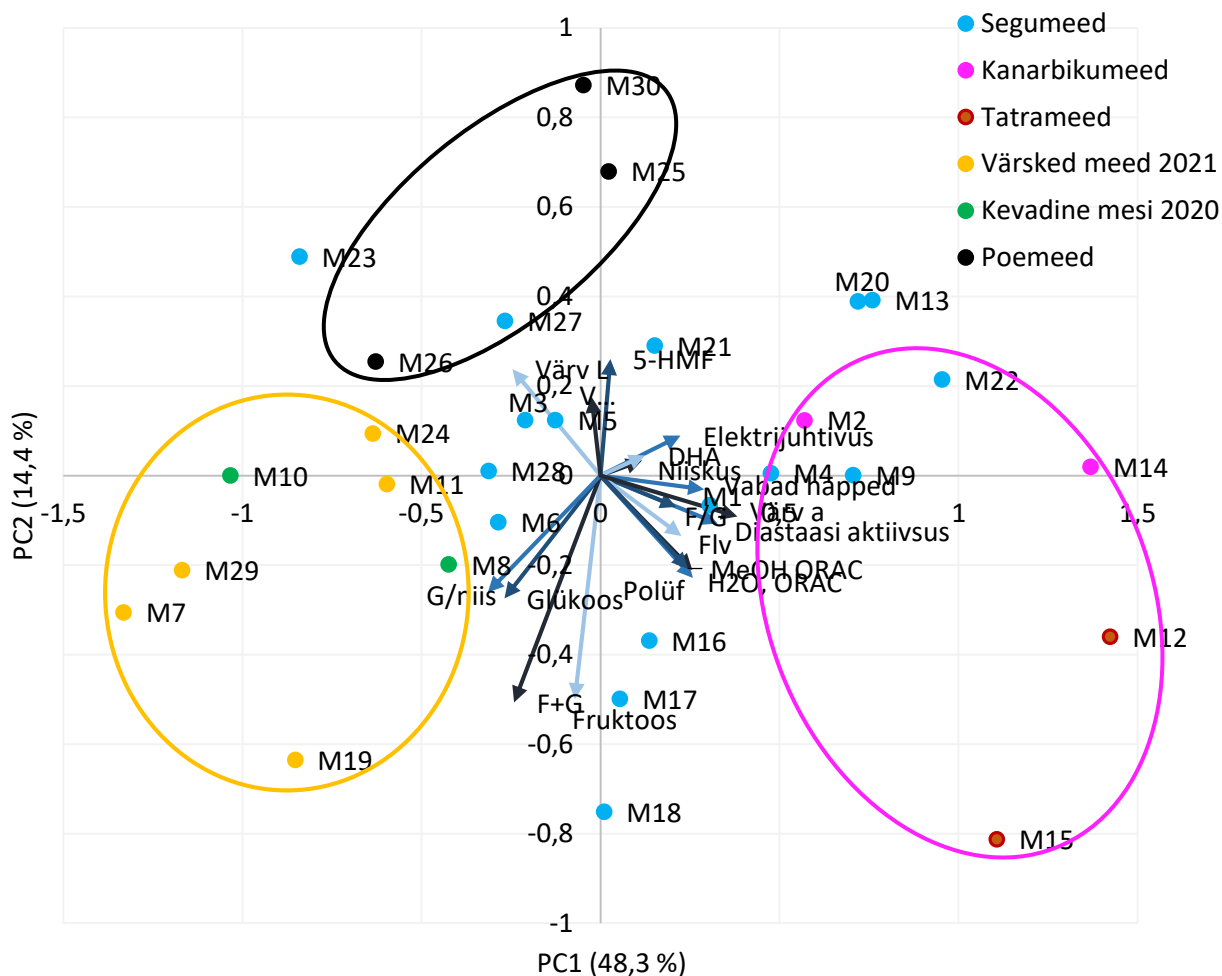
⁴⁰Zhao, H.; Cheng, N.; Zhang, Y.; Sun, Z.; Zhou, W.; Wang, Y.; Cao, W. The effects of different thermal treatments on amino acid contents and chemometric-based identification of overheated honey. *Lwt* **2018**, *96*, 133–139, doi:10.1016/j.lwt.2018.05.004

⁴¹Alves, A.; Ramos, A.; Gonçalves, M.M.; Bernardo, M.; Mendes, B. Antioxidant activity, quality parameters and mineral content of Portuguese monofloral honeys. *J. Food Compos. Anal.* **2013**, *30*, 130–138, doi:10.1016/j.jfca.2013.02.009

⁴²Beretta, G.; Granata, P.; Ferrero, M.; Orioli, M.; Facino, R.M. Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometrics. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *533*, 185–191, doi:10.1016/j.aca.2004.11.010.

korrelatsioonianalüüsi tulemustega, kus on tuvastatav samade omaduste grupeerumine, mille korrelatsioonid olid $< 0,750$.

Peamiselt on PCA kasutusel, et selle alusel tuvastada monofloorseid meesid, kus vastavalt suhkrule, niiskusele ja polüfenoolide ja füüsikalise-keemilistele omadustele on võimalik kinnitada mee päritolu või vastavust väidetud taime domineerimisele⁴³. Nimetatud analüüside alusel on väga edukalt võimalik tuvastada ka võltsitud mett, mis on maailmas laialdaselt kasvavaks probleemiks. Kemomeetriselised vahendid on väga edukad tundmaks ära mitte vaid suhkrusiirupeid päris meest, vaid ka meepruue, kuhu on vaid osaliselt lisatud suhkruid, mida tõestavad värskest ka Murat ja Fevzi⁴⁴. Joonisel 6 on ära toodud ka tunnused ja meepruudid ühisel teljestikul.



Joonis 6. PCA analüüsi tulemused meepruude ja parameetrite kohta. Kus täppidena on toodud meepruudid M1-M30 ja nooltega toodud ära analüüsitud tunnuste jaotumine peakomponentide suunal.

⁴³ Oroian, M.; Ropciuc, S. Honey authentication based on physicochemical parameters and phenolic compounds. *Comput. Electron. Agric.* **2017**, *138*, 148–156, doi:10.1016/j.compag.2017.04.020

⁴⁴ Tosun, M.; Keles, F. Investigation methods for detecting honey samples adulterated with sucrose syrup. *J. Food Compos. Anal.* **2021**, *101*, 103941, doi:10.1016/j.jfca.2021.103941

Kokkuvõte

Kõik uuritud meed vastasid seadusega kehtestatud kvaliteedinõuetele.

Uuritud mete polüfenoolide üldsisaldus jäi vahemikku 39,14-178,36 mg GAE/100 g mee kohta ja flavonoidide üldsisaldus 0,71-7,74 mg QE/100g mee kohta. Flavonoidide osakaal polüfenoolides jäi vahemikku 1,81-4,34%. Kõrgeimad väärtused olid tatra- ja kanarbikumete puhul.

Vesilahustuvate antioksidantide sisaldus varieerus väga laiades piirides jäädes vahemikku 93,5 – 953,5 mgAAE/100g. Kõrgemate väärtustega paistsid silma tatrameed ja madamatega varakevadised meed.

Rasvlahustuvate antioksidantide sisaldused jäid vahemikku 49,8 – 374,3 mgTE/100 g. Uuritavates metes oli rasvlahustuvate antioksidantide sisaldus madalam vesilahustavatest antioksidantide sisaldusest.

Antibakteriaalsete ühendite sisaldused olid väikesed, jäädes metüülglüoksaali puhul alla 6 mg/kg ja dihüdrosüatsetooni puhul vahemikku <6 – 156 mg/kg. Suurimad sisaldused tuvastati kanarbikumetes.

Mete värvus varieerus laiades piirides. Kõige heledam oli rapsimesi ja tumedaim tatramesi. Polüfenoolide sisaldus korreleerus hästi mee värvusega – tumedates metes oli kõrgem polüfenoolide, flavonoidide ja antioksidantide sisaldus.

Pilootkatse tulemusel selgus, et pärast mee tarvitamist tõusis polüfenoolide sisaldus vereplasmas 6-35% võrreldes algtasemega. Samas ei saa ainult 5 proovi tulemuse põhjal kindlaid järeldusi teha.

Tulevikus võiks uurida Eesti mete (ka taruvaigu, õietolmu, mesilasmürgi) aktiivsust erinevate mikroorganismide vastu. Kirjanduse andmetel on leitud, et erinevad meed inhibeerivad kuni 10 erineva bakteri (gram-positiivsete ja enam gram-negatiivsete) kasvu. Eesti mete puhul selline uuring puudub. Erilist huvi võiks pakkuda mee inhibeeriva mõju uurimine spiraalsete bakterite nagu *Borrelia* erinevate morfoloogiliste vormide vastu, mis põhjustavad Eestis laialt levinud puuk-borrelioosi.