

EWA MAJEWSKA
ANNA DELMANOWICZ

Wydział Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa

Fizykochemiczne właściwości miodów pszczelich jako kryteria ich autentyczności

Wstęp

Sposoby zafałszowań rozwijają się w szybkim tempie. Niestety legislacja prawa żywnościowego nie jest w stanie nadążyć za nowinkami technologicznymi producentów. Sytuacja ta doprowadziła nas do momentu, w którym istnieje możliwość zafałszowania w taki sposób, aby produkt dalej spełniał wymagania unijnej dyrektywy. Dlatego też ważne jest rozwijanie metod, które pozwoliłyby szybko i sprawnie zdyskwalifikować zafałszowany miód. Przydatne mogą się również okazać podstawowe parametry fizykochemiczne, które analizowane pod innym niż dotychczas kątem mogą być pomocne w określaniu autentyczności produktu.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości wykrywania zafałszowań miodów nektarowych na podstawie ich parametrów fizykochemicznych.

Metodyka pracy

Przedmiotem badań były miody nektarowe dostępne na rynku: eukaliptusowy (E), kasztanowy (K), lawendowy (L), malinowy (M), mniszkowy (Mn), pomarańczowy (P) i rozmarynowy (R). Badane miody, oprócz miodu mniszkowego, nie są miodami charakterystycznymi dla terenów Polski.

W pracy przeprowadzone zostały oznaczenia zawartości wody metodą refraktometryczną, zawartości fruktozy i glukozy metodą enzymatyczną, zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu metodą spektrofotometryczną, zawartości prolina metodą spektrofotometryczną, zawartości popiołu oraz przewodnictwo elektryczne metodą konduktometryczną.

Omówienie wyników

Obecne prawo żywnościowe obowiązujące w Polsce dotyczące miodu zawarte jest w Dyrektywie odnoszącej się do

miodu z 2001 roku [1]. Dokument ten nabrał mocy prawnej w naszym kraju z dniem wstąpienia do Unii Europejskiej. Przed majem 2004 głównym dokumentem określającym parametry miodu była Polska Norma [2]. Obecnie nie jest ona obligatoryjna, jednakże w porównaniu do prawa unijnego, czy też do Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO [3] jest ona bardziej restrykcyjna. Dlatego też przestrzeganie wymagań Polskiej Normy przez producentów jest dobrze postrzegane zarówno przez konsumenta, jak i władze inspekcyjne. Dodatkowym dokumentem, obok Dyrektywy, obowiązującym w Polsce i normalizującym wymagania miodu jest Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [4].

Zawartość wody w przebadanych miodach (Tablica 1) wahała się w granicach od 15,3% dla miodu mniszkowego do 17,8% dla miodu eukaliptusowego i rozmarynowego, średnio wynosiła 17,0%. Wartości te były zgodne z wymaganiami zarówno Polskiej Normy, jak i Dyrektywy czy Kodeksu WHO, które wyznaczają dopuszczalny poziom wody w badanych miodach na poziomie 20%.

W przebadanych miodach zawartość glukozy (Tablica 1) mieściła się w granicach od 17,8% (miód kasztanowy) od 35,2% (miód malinowy), natomiast najniższą zawartością fruktozy charakteryzował się miód rozmarynowy 30,4%, najwyższą zaś kasztanowy 40,3%. Łączna zawartość cukrów redukujących wynosiła od 55,1% dla miodu rozmarynowego do 72,3% dla miodu malinowego. Zarówno Dyrektywa Unijna, jak i Norma Światowa dotyczące miodu określają minimalny poziom zawartości cukrów redukujących na poziomie 60%. Te wymagania zostały spełnione przez pięć z siedmiu przebadanych próbek. Zawartość sumy glukozy i fruktozy w miodzie kasztanowym i rozmarynowym plasuje się odpowiednio na poziomie 58,0 i 55,1%, i nie spełnia normy. Analizując cukry redukujące warto również zwrócić uwagę na stosunek fruktozy do glukozy (*F/G*). Wartości te nie są objęte wymaganiami

Średnie zawartości parametrów fizykochemicznych w badanych miodach

Tablica 1

Miód	Oznaczenie							
	Woda [%]	Fruktoza [%]	Glukoza [%]	F/G	HMF [mg %]	Prolina [mg %]	Popiół [%]	Przewodność elektryczna [S/cm]
E	17,8	37,7	29,2	1,29	0,25	47,88	0,27	5,5 · 10 ⁻⁴
K	17,4	40,3	17,8	2,26	0,26	62,03	0,99	15,2 · 10 ⁻⁴
L	17,0	34,2	26,3	1,30	0,58	103,77	0,18	3,4 · 10 ⁻⁴
M	17,0	37,1	35,2	1,05	1,77	50,35	0,08	2,0 · 10 ⁻⁴
Mn	15,3	34,8	27,0	1,29	0,49	61,28	0,44	8,1 · 10 ⁻⁴
P	16,4	37,0	30,3	1,22	3,70	24,92	0,12	2,2 · 10 ⁻⁴
R	17,8	30,4	24,7	1,23	4,30	54,68	0,06	1,5 · 10 ⁻⁴

norm, jednakże są charakterystyczne dla danego typu miodów. W przypadku badanych miodów wartości współczynników F/G wahają się w granicach od 1,05 do 1,30 (Tablica 1) i mieszczą się w ramach podanych przez Curyło i wsp. (1,03 do 1,3) [5]. Jedynie dla miodu kasztanowego wartość ta jest prawie dwukrotnie wyższa i wynosi 2,26.

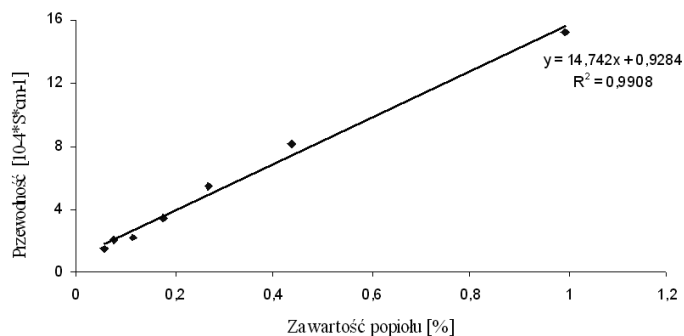
Analizując wyniki otrzymane z oznaczania zawartości 5-hydroksymetylfuralu (Tablica 1) można wnioskować, iż dwie z siedmiu próbek (miód pomarańczowy – 3,7 mg/100 g, miód rozmarynowy – 4,3 mg/100 g) przekroczyło dopuszczalny poziom tej substancji wymagany przez Polską Normę, według której zawartość tego parametru nie powinna być większa niż 3 mg/100 g, a przyjmując unijną Dyrektywę za obligatoryjną (nie więcej niż 4 mg/100 g), tylko jedna próbka miodu (rozmarynowego) nie spełnia jej wymagań. Pozostałe wartości 5-HMF zawierają się w granicach $0,25 \pm 1,77$ mg/100 g miodu. Podwyższona zawartość 5-HMF w dwóch próbach może wynikać z niewłaściwego lub zbyt długiego przechowywania miodów.

Otrzymane w badanych miodach wyniki zawartości proliny (Tablica 1) wskazują na szeroką rozpiętość tego parametru od 24,92 mg/100 g dla miodu pomarańczowego do 103,9 mg/100 g dla miodu lawendowego. Sześć z siedmiu badanych prób zawiera powyżej 25 mg proliny/100 g miodu i tym samym spełnia wymagania Polskiej Normy. Tylko miód pomarańczowy nie wypełnia tych kryteriów. Poziom zawartości proliny może służyć za kryterium oceny stopnia zafałszowania miodu zinwertowaną przez pszczoły sacharozą [6]. Jednak na podstawie samej obniżonej zawartości proliny można jedynie przypuszczać taki rodzaj zafałszowań. Aby potwierdzić to przypuszczenie potrzebna jest analiza innych wskaźników.

Zawartość popiołu w badanych próbach wahała się w granicach od 0,06% dla miodu malinowego i rozmarynowego aż do 0,99% dla miodu kasztanowego (Tablica 1).

Przeprowadzone oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej dla 20-procentowych roztworów wodnych miodów dało wyniki (Tablica 1) w granicach od $1,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm dla miodu rozmarynowego do $15,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm dla miodu kasztanowego. Biorąc pod uwagę wymagania Unii Europejskiej czy Światowej Organizacji Zdrowia dwie z siedmiu prób przekracza górny dopuszczalny poziom przewodności elektrycznej właściwej który wynosi $8 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Są to: miód mniszkowy – $8,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm, którego przewodność przekracza górną granicę tylko o $0,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm, oraz miód kasztanowy – $15,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Analizując dane dotyczące przewodności elektrycznej właściwej należy zwrócić uwagę na korelację pomiędzy z zawartością popiołu (Rys. 1). Nośnikami elektryczności w miodzie są głównie jony w nim zawarte. Inne składniki, takie jak białka czy węglowodany, powodują obniżenie przewodnictwa. Wynika to z ich dużego rozmiaru, który utrudnia im poruszanie się, jednocześnie spowalnia także ruchy jonów. Ilość i skład występujących jonów w miodzie jest przyczyną zmian wielko-



Rys. 1. Zależność przewodności elektrycznej właściwej od zawartości popiołu w badanych miodach nektarowych

ści przewodnictwa różnych miodów dla tych samych stężeń roztworów.

W przypadku badanych miodów współczynnik korelacji wynosi 99,08%, co świadczy o ścisłej korelacji przewodności z zawartością popiołu. Analizy przeprowadzone przez Majewską [7] potwierdzają, iż istnieje taka zależność, świadczą o tym wysokie współczynniki determinacji (98,525 i 98,245%) uzyskane w badaniach.

Wnioski

1. Kompilacja oznaczeń fizykochemicznych pozwala na określenie ewentualnych zafałszowań miodów. Ścisła zależność pomiędzy zawartością popiołu a przewodnością elektryczną właściwą pozwala na wykorzystywanie konduktometrii do oznaczania zawartości popiołu, dzięki czemu znacznie można skrócić czas analiz.
2. Otrzymane wyniki oznaczeń fizykochemicznych wskazują, iż miód kasztanowy mógł być zafałszowany poprzez dodatek cukru inwertowanego, a nie spełniające Normy Polskiej parametry dla miodu pomarańczowego sugerują, iż produkt ten mógł zostać zafałszowany poprzez dokarmianie pszczół roztworem sacharozy.
3. Stosunek zawartości fruktozy do glukozy (F/G) jest wskaźnikiem przydatnym do zafałszowania miodu cukrami inwertowanymi.

LITERATURA

1. Dyrektywa Rady 2001/110/WE, Dz.U. nr 10 z 12.1.2002.
2. Polska Norma PN-88/A-77626 Miód Pszczeli.
3. Codex Stan 12-1981, Revised Codex Standard for Honey.
4. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi Dz. U. z dnia 24 października 2003 r. nr 191 poz. 1773, wraz z poprawkami Dz. U. z dnia 12 marca 2004 r. nr 40 poz. 370.
5. J. Curyło, A. Demianowicz, J. Guderska, S. Kirkor, Z. Konopacka, T. Wawryn, J. Woyke: Hodowla Pszczół, Warszawa, PWRiL, 1978.
6. H. Rybak: Pszczelnictwo Zeszyty Naukowe **30**, nr 3, 19 (1986).
7. E. Majewska: Żywność. Technologia. Nauka. Jakość **20**, nr 3, 129 (1999).