

ŹRÓDŁA POCHODZENIA MIODU A JEGO WYBRANE CECHY
FIZYKO-CHEMICZNE*

*Piotr Nowakowski¹, Deta Łuczycska², Maciej Howis¹, Katarzyna Janiszewska¹,
Krzysztof Pruski²*

¹Institut Hodowli Zwierząt, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Chelmońskiego 38C, 51-630 Wrocław
e-mail: piotr.nowakowski@up.wroc.pl

²Institut Inżynierii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Chelmońskiego 37-41, 51-630 Wrocław

Streszczenie. Przebadano 16 miodów podzielonych na 4 kategorie w zależności od terminu zbioru i rodzaju pożytku. Sucha masa badanych miodów wahała się w granicach 78,8-83,1%. Średnia zawartość popiołu wynosiła 0,26% s.m. a zawartość białka 0,62% s.m. Średnia zawartość cukrów wynosiła: fruktozy 37,38%, glukozy 35,06%, sacharozy 0,24%, maltozy 5,46%, maltotriozy 1,86% i oligosacharydów 0,34% s.m. Zawartość O₂ kształtowała się na poziomie od 0,074 do 0,154 mg·(dm³)⁻¹, a pH od 5,24 do 5,45. Spośród cech elektrycznych badano: współczynnik strat dielektrycznych tg δ (-), przenikalność elektryczną względną ε_r (-) i przewodność roztworu miodu (μS·cm⁻¹). W badanym zakresie częstotliwości (500-10 000 Hz) w miodach późnoletnich i spadziowych współczynnik strat dielektrycznych tg δ wynosił od 103,79 do 8,07 i od 94,22 do 6,91 natomiast dla miodów wiosennych i wczesno-letnich od 51,99 do 2,88 i od 75,64 do 5,72. Przenikalność elektryczna względna ε_r okazała się najwyższa dla miodów wczesno-letnich (od 114,35 do 64,21, odpowiednio przy 500 i 10 000 Hz). Miody spadziowe wyróżniały się najwyższym poziomem przewodności (778,7 μS·cm⁻¹). Zaobserwowano istotne statystycznie zależności między poziomem maltotriozy a poziomem zawartości cukrów prostych, popiołu i związków lotnych. Stwierdzono dodatnią korelację (r = 0,8) między zawartością maltotriozy a przenikalnością elektryczną w całym badanym zakresie częstotliwości (500-10 000 Hz).

Słowa kluczowe: miód, cukry, współczynnik strat dielektrycznych, przenikalność elektryczna względna, przewodność

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki – projekt badawczy nr N N313 766640.

WSTĘP

Ze względu na źródło pochodzenia miody dzieli się na nektarowe, spadziowe i nektarowo-spadziowe. W charakterystyce miódów brane są pod uwagę następujące cechy: pH, zawartość: wody, białka i aminokwasów, popiołu, hydroksymetylofurfuralu, związków lotnych, cukrów, enzymów rozkładających cukry oraz właściwości elektryczne (przewodność elektryczną roztworu 20%). Przewodność elektryczna 20% roztworu miodu znalazła zastosowanie w ocenie jakości miódów pszczelich w wielu pracach (Poppek 2001, Ahmed i in. 2007, Kędzia i Hołderna-Kędzia 2008, Majewska i Kowalska 2011). Dowiedziono w nich możliwości zastosowania pomiarów konduktometrycznych do rozróżniania typów miódów. Brak natomiast w literaturze zastosowania do oceny miodu analiz innych wielkości elektrycznych czy dielektrycznych co otwiera nowe możliwości badawcze. Cechy takie jak przenikalność elektryczna i współczynnik strat dielektrycznych patoki mogą również różnicować miody, a ich pomiar jest znacznie prostszy i ogranicza możliwości dokonania błędów pomiarowych (Łuczycka 2009, 2010).

Celem pracy było określenie zależności między cechami fizyko-chemicznymi miódów o różnym źródle pochodzenia.

MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto 16 odmian miodu z sezonu 2010, w tym miody: rzepakowy, mniszkowy, akacjowy, malinowy, lipowe, łąkowy, leśny, wielokwiatowe, gryczane, wrzosowy i spadziowe. Miody pochodziły z pasiek Dolnego Śląska i zostały zadeklarowane do danej odmiany przez pszczelarzy. W badaniach miody zakwalifikowano do 4 kategorii, w tym miody nektarowe w zależności od terminu zbioru: 1 – wiosennego ($n = 3$); 2 – wczesno-letniego ($n = 5$); 3 – późno-letniego ($n = 5$) oraz wyróżniono grupę 4 – miódów spadziowych ($n = 3$).

W świeżej masie miódów badano pH (CX – 401, Elmetron, Polska; dokładność $\pm 0,002$ pH) i zawartość O_2 ($mg \cdot dm^{-3}$) metodą elektrochemiczną za pomocą membranowego czujnika tlenowego COG-1 (Elmetron, Polska). Określono poziom suchej masy metodą refraktometryczną (refraktometr Abbego) a zawartość cukrów w świeżej masie metodą chromatografii cieczowej. Użyto chromatografu Merck Hitachi D-7000 z detektorem Ri (Detector Merck LaChrom L-7490) i kolumną Metacarb 87C o wymiarach 300 x 7,8 mm wypełnioną Ca^{++} . Jako rozpuszczalnik została użyta woda a prędkość przepływu wynosiła $0,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Objętość próby wynosiła 20 μl . Ogólną zawartość związków lotnych oznaczono metodą chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową – chromatograf gazowy Varian Chrompack CP-3800 z detektorem masowym Varian

Chrompack Saturn 2000 GC/MS/MS, kolumna – HP-1 MS (25 m x 0,20 mm x 0,5 μm) z wypełnieniem polidimetoksylosiloksanowym (Agilent).

Następnie określono w miodach cechy elektryczne i dielektryczne: konduktancję (przewodność) σ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) roztworu 20%, przenikalność elektryczną względną patoki ϵ_r (–), współczynnik strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ (–) patoki. Pomiaru właściwości elektrycznych zostały przeprowadzone przy użyciu analizatora impedancji FLUCK o regulowanej częstotliwości. Próbki w czasie pomiaru umieszczone były w komorze klimatyzacyjnej o kontrolowanej wilgotności 40% i temperaturze 40°C.

Miody analizowano ze względu na następujące klasyfikacje:

- źródło pożytku i termin pozyskania (miody nektarowe – wiosenne, wczesnoletnie, późnoletnie i spadziowe);
- udział cukrów prostych (miody z przewagą glukozy, miody z przewagą fruktozy);
- zawartość maltozy (1 – niska <5%; 2 – średnia 5,0-8,0%, 3 – wysoka > 8,0%);
- zawartość maltotriozy (niska <1%; średnia 1,1-4%, wysoka >4,1%);
- zawartość białka w suchej masie (niska < 0,5%; średnia 0,5-1,0%; wysoka >1,0%);
- zawartość popiołu (niska <0,2%; średnia 0,2-0,3; wysoka >0,3%);
- liczba związków lotnych ($n < 25$, $n > 25$);
- zawartość związków lotnych (niska <200 ng/100 g; średnia 201-400 ng /100 g; wysoka >400 ng/100 g)
- zawartość O_2 (niska <0,09; średnia 0,09-0,12; wysoka >0,12).

Wyniki opracowano statystycznie (Statistica ver 9.0) wyliczając korelacje proste i stosując jednoczynnikową analizę wariancji oraz test Duncana.

WYNIKI I DYSKUSJA

Cechy chemiczne badanych kategorii miodów zostały przedstawione w tabeli 1. Średnia zawartość cukrów w badanych miodach wynosiła: fruktozy – 45,74% (37,38% s.m.), glukozy – 42,86% (35,06% s.m.), sacharozy – 0,29% (0,24% s.m.), maltozy – 6,68% (5,46% s.m.), maltotriozy – 2,28% (1,86% s.m.) i oligosacharydów 0,42% (0,34% s.m.). Zawartość cukrów była porównywalna z wynikami uzyskanymi przez Mateo i Bosch-Reig (1998) oraz Persano Oddo (1995) z wyjątkiem maltozy, której zawartość w analizowanych miodach była wyższa.

Zawartość O_2 kształtowała się na poziomie od 0,074 do 0,154 $\text{mg}\cdot(\text{dm}^{-3})$, a wartości pH od 5,24 do 5,45. Wykazany w badaniach własnych poziom pH był wyższy niż w miodach: polskich (4,00-4,30) (Rybak 1986, Rybak i Achramowicz

1986), hiszpańskich (3,88-4,61) (Mateo i Bosch-Reig 1998), argentyńskich (3,65-4,96) (Acquarone i in. 2007), brazylijskich (3,10-4,05) (Azeredo i in. 2003), włoskich (3,6-5,5) (Persano Oddo i in. 1995), indyjskich (3,62-5,46) (Anupama i in. 2003) i etiopskich (3,37-4,89) (Gangwar i in. 2010).

Sucha masa badanych miódów wynosiła od 78,8 do 83,1% i był to poziom niższy w porównaniu z badaniami czeskimi (83,3-85,1%) (Pridal, i Vorlova 2002) i porównywalny z wynikami Mateo i Bosch-Reig (1998) (80,9-84,3%) oraz Azeredo i in. (2003) (81-81,42%). Średnia zawartość białka w suchej masie miódów wynosiła 0,62%, co koresponduje z wynikami Azeredo i in. (2003) (0,20-2,24%).

Miody z późniejszego terminu zbioru charakteryzowały się wyższą zawartością białka – wykazano blisko istotnej różnicę ($p = 0,08$), która była ponad 3-krotna między miodami wiosennymi a późno-letnimi (tab. 1). Średnia zawartość popiołu w badanych miodach polskich wynosiła 0,26% i była podobna jak w miodach indyjskich (0,12-0,28%) (Nanda i in. 2003) i porównywalna z miodami hiszpańskimi (0,05-0,5%) (Sancho i in. 1991) oraz miodami marokańskimi (0,01-1,1%) (Terrab i in. 2003).

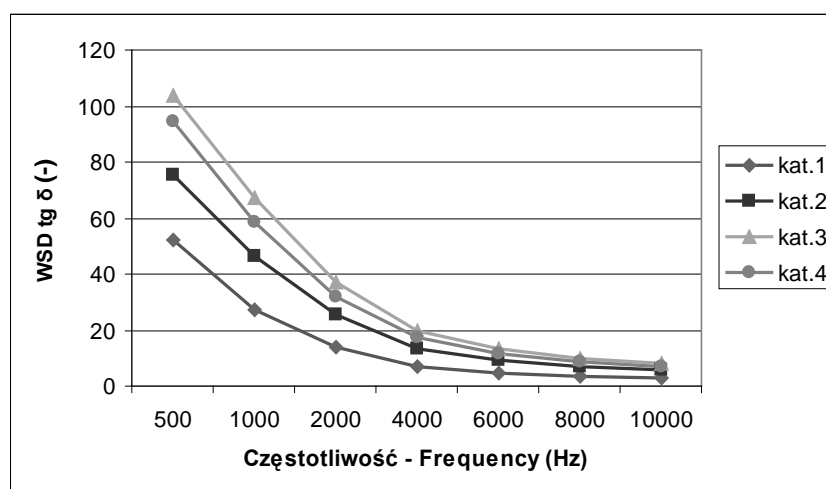
W badanym zakresie częstotliwości w miodach późnoletnich i spadziowych współczynnik strat dielektrycznych $\tan \delta$ wynosił od 103,79 do 8,07 i od 94,22 do 6,91 natomiast dla miódów wiosennych i wczesno-letnich od 51,99 do 2,88 i od 75,64 do 5,72, odpowiednio dla częstotliwości 500 i 10 000 Hz (tab. 2). Uzyskane wyniki świadczą o istnieniu zależności między współczynnikiem strat dielektrycznych a terminem pozyskania miodu – im później zbierany miód tym wyższy był współczynnik strat dielektrycznych, na co może mieć wpływ zróżnicowana baza pożytkowa. Przenikalność elektryczna względna ϵ_r okazała się najwyższa dla miódów wczesno-letnich (od 114,35 do 64,21). Miody wiosenne charakteryzowały się niską przenikalnością elektryczną względną (od 45,40 do 39,70). Miody spadziowe wyróżniały się wysokim poziomem przewodności – $778,67 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Miody określone jako wiosenne i wczesno-letnie wykazały niższe wartości współczynnika strat dielektrycznych niż miody późnoletnie i spadziowe (rys. 1). Wyraźniejsze różnice między badanymi miodami zaobserwowano przy niższych częstotliwościach (500-2000Hz) co oznacza, że zasadne jest przeprowadzanie analiz w tym zakresie.

W tabeli 3 zostały przedstawione cechy miódów w zależności od zawartości w nich maltotriozy. Miody z przewagą fruktozy charakteryzowały się podwyższoną zawartością tego trójcukru w porównaniu z miodami o przewadze glukozy ($p > 0,05$). Poziom maltotriozy w miodach o średniej zawartości białka (0,5-1,0%) odbiegał istotnie od miódów o niskiej i wysokiej zawartości białka. Zawartość maltotriozy w badanych miodach była porównywalna do miódów krajowych scha-

rakteryzowanych przez Rybak (1986). Różnice istotne statystycznie wykazano również w poziomie maltotriozy w zależności od zawartości popiołu – jego wysoki poziom korespondował z najwyższym poziomem maltotriozy (4,81 g/100 g miodu). Korelacja pomiędzy poziomem maltotriozy a popiołem w miodzie wyniosła $r = 0,71$ ($p < 0,05$). Wykazano w miodach istotną statystycznie relację ($r = 0,57$; $p \leq 0,05$) pomiędzy zawartością maltozy i maltotriozy. Miody zawierające mniej związków lotnych, charakteryzowały się wyższym poziomem maltotriozy – $r = -0,55$ (tab. 3). Zaobserwowano również dodatnią korelację $r = 0,8$ ($p < 0,05$) między zawartością maltotriozy a przenikalnością elektryczną w całym badanym zakresie częstotliwości (500-10000 Hz).

Przenikalność elektryczna względna dla miodów o wysokim poziomie maltotriozy (>4%) przybierała o wiele wyższe wartości w stosunku do miodów zawierających jej mniej (rys. 2). Określenie tego parametru dielektrycznego pozwala zatem określić miody o wysokiej zawartości maltotriozy charakterystycznej dla miodów z dodatkiem pożytku spadziowego w pełnym zakresie badanych częstotliwości. Przy wysokich częstotliwościach (>2000 Hz) różnice pomiędzy grupami miodów o niskim i średnim poziomie maltotriozy były mniej wyraźne. Bardziej jednoznaczną kwalifikację miodów pod względem zawartości maltotriozy można uzyskać przeprowadzając analizę przy niskich częstotliwościach (500-2000 Hz).



Rys. 1. Zależność między częstotliwością (500-10000 Hz) a wartością współczynnika strat dielektrycznych (WSD) $\text{tg } \delta$ dla różnych kategorii miodów (1-4)

Fig. 1. Relation between frequency (500-10000Hz) and values of dielectric loss factor (WSD) $\text{tg } \delta$ for honey categories (1-4)

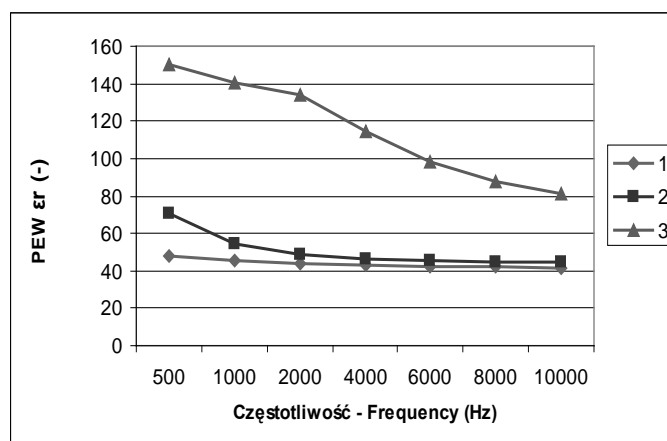
Tabela 3. Korelacje między średnią zawartością maltotriozy a poziomami cukrów prostych, białka, popiołu i związków lotnych**Table 3.** Correlations between the average content of maltotriose and the levels of simple sugars, protein, ash and volatile compounds

Cecha Trait	Klasa Class**	Poziom maltotriozy* Level of maltotriose* (g/100g)		Korelacje proste z maltotriozą Simple correlations with maltotriose (P<0,05)
		Średnia – Mean	SD	
Fruktoza High fructose	1	2,97	2,67	r = - 0,53
Glukoza High glucose	2	0,21	0,13	r = - 0,72
Maltoza Maltose	1	0,18 ^a	0,07	r = 0,57
	2	2,13 ^{ab}	1,80	
	3	4,17 ^b	3,39	
Białko Protein	1	1,65 ^a	1,61	r = 0,00
	2	5,79 ^b	4,04	
	3	1,06 ^a	0,67	
Popiół Ash	1	0,75 ^a	0,84	r = 0,71
	2	1,45 ^a	1,17	
	3	4,81 ^b	3,30	
Związki lotne Volatile compounds	1	4,75 ^a	4,07	r = - 0,55
	2	1,2 ^b	0,99	
	3	1,62 ^{ab}	1,82	

* wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie na poziomie $p \leq 0,05$ – values marked with different letters differ significantly at $p \leq 0,05$,

** fruktoza, glukoza: 1 – miody z przewagą fruktozy, 2 – miody z przewagą glukozy; zawartość maltozy: 1 – niska <5%; 2 – średnia 5,0-8,0%, 3 – wysoka >8,0%; zawartość białka: niska <5%; 2 – średnia 5,0-8,0%, 3 – wysoka >8,0%; zawartość popiołu: 1 – niska <0,2%; 2 – średnia 0,2-0,3%; 3 – wysoka >0,3%; zawartość związków lotnych: 1 – niska <200 ng/100 g; 2 – średnia 201-400 ng/100 g; 3 – wysoka >400 ng/100g).

** fructose, glucose: 1 – high fructose honeys, 2 – high glucose honeys; maltose content: 1 – low <5%; 2 – average 5.0-8.0%. 3 – high >8.0%; protein content: 1 – low <5%; 2 – average 5.0-8.0%. 3 – high >8.0%; ash content : 1 – low <0.2%; 2 – average 0.2-0.3%; 3 – high >0.3%; volatile compounds content: 1 – low <200 ng/100 g; 2 – average 201-400 ng/100g; 3 – high >400 ng/100g).



Rys. 2. Zależność przenikalności elektrycznej względnej (PEW) ϵ_r od częstotliwości dla miodów o różnym poziomie maltotriozy (1 = niski, ..., 3 = wysoki)

Fig. 2. Relation of electric permittivity (PEW) ϵ_r to frequency for honeys with different levels of maltotriose (1 = low, ..., 3 = high)

WNIOSKI

1. Badania składu cukrów w miodach wykazały wyższy poziom maltozy i maltotriozy oraz wysokie wartości pH w porównaniu ze źródłami literaturowymi.

2. Uzyskane wyniki badań cech dielektrycznych świadczą o istnieniu zależności między współczynnikiem strat dielektrycznych a terminem pozyskania miodu – im później zbierany miód tym wyższy był współczynnik strat dielektrycznych.

3. Zaobserwowano istotne statystycznie zależności między poziomem maltotriozy a poziomem zawartości cukrów prostych, maltozy, popiołu i związków lotnych.

4. Zaobserwowano dodatnią korelację ($r = 0,8$) między zawartością maltotriozy a przenikalnością elektryczną w całym badanym zakresie częstotliwości (500-10 000 Hz)

PIŚMIENNICTWO

- Acquarone C., Buera P., Elizalde B., 2007. Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. *Food Chemistry*, 101(2), 695-703.
- Ahmed J., Prabhu S. T., Raghavan G. S. V., 2007. Physicochemical rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *Journal of Food Engineering* 79, 1207-1213.
- Anupama D., Bhat K.K., Sapna V.K., 2003. Sensory and physicochemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International* 36, 183-191.

- Azeredo L.C., Azeredo M.A.A., De Souza S.R., Dutra V.M.L., 2003. Protein contents and physico-chemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins. *Food Chemistry*, 80, 249-254.
- Gangwar S.K., Gebremariam H., Ebrahim A., Tajebe S., 2010. Characteristics of honey produced by different plant species in Ethiopia. *Advances in Bioresearch*, 1, 101-105.
- Kędzia B., Hołderna-Kędzia E., 2008. *Miód. Skład i właściwości biologiczne*. Wyd. PW Rzeczpospolita SA. ISBN 978-83-60192-82-5.
- Łuczycza D., 2009. Methodological aspects of testing electrical properties of honey. *Acta Agrophysica*, 14(2), 367-374.
- Łuczycza D., 2010. Właściwości dielektryczne wybranych odmian miodu. *Inżynieria Rolnicza*, 5(123), 137-142.
- Majewska E., Kowalska J., 2011. Badanie korelacji pomiędzy przewodnością elektryczną I zawartością popiołu w wybranych miodach pszczelich. *Acta Agrophysica*, 17(2), 369-376.
- Mateo R. and Bosch-Reig F., 1998. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 46, 393-400.
- Nanda V., Sarkar B.C., Sharma H.K., Bawa A.S., 2003. Physicochemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 613-619.
- Persano Oddo L., Piazza M.G., Sabatini A.G., Accorti M., 1995. Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, 26, 453-465.
- Popek S., 2001. Studium identyfikacji miodów odmianowych i metodologii oceny właściwości fizykochemicznych determinujących ich jakość. Wyd. AE Kraków ISBN 83-7252-277-4.
- Pridal A., Vorlova L., 2002. Honey and its physical parameters. *Czech J. Anim. Sci.*, 47(10), 439-444.
- Rybak H., 1986. Charakterystyka chemiczna krajowych miodów odmianowych. *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe*, 30, 3-17.
- Rybak H., Achramowicz B., 1986. Zmiany w składzie chemicznym miodów naturalnych i zafałszowanych inwertowaną przez pszczoły sacharozą, zachodzące podczas przechowywania. *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe*, 30, 19-35.
- Sancho M.T., Muniategui S., Sanchez M.P., Huidobro J.F., Simal J., 1991. Relationships between electrical conductivity and total and sulphated ash contents in Basque honeys. *Apidologie*, 22, 487-494.
- Terrab A., Gonza'lez A.G., Di'ez M.J., Heredia F.J., 2003. Mineral content and electrical conductivity of the honeys produced in Northwest Morocco and their contribution to the characterisation of unifloral honeys. *J. Sci. Food. Agric.*, 83, 637-643.

SOURCE OF HONEY
AND SOME OF ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

*Piotr Nowakowski¹, Deta Łuczycka², Maciej Howis¹, Katarzyna Janiszewska¹,
Krzysztof Pruski²*

¹Institute of Animal Breeding, Wrocław University of Environmental and Life Sciences
ul. Chelmońskiego 38C, 51-630 Wrocław
e-mail: piotr.nowakowski@up.wroc.pl

²Institute of Agricultural Engineering, Wrocław University of Environmental and Life Sciences
ul. Chelmońskiego 37-41, 51-630 Wrocław

Abstract. There were 16 honeys grouped in 4 categories due to crop time and source of nectar which were analysed. Dry matter of tested honeys ranged from 78.8 to 83.1%, while the average content of ash and protein was 0.26% and 0.62% DM, respectively. The average content of sugars were: 37.38% for fructose, 35.06% for glucose, 0.24% for sucrose, 5.46% for maltose, 1.86% for maltotriose and 0.34% DM for oligosaccharides. Oxygen content was from 0.074 to 0.154 O₂ mg (dm³)⁻¹ and pH from 5.24 to 5.45. Among the dielectric properties, relative electric permittivity ϵ_r (-), dielectric loss factor tg δ (-) and electric conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) were measured. Dielectric loss factor tg δ (-) for honeys from late summer crop and honey-dew was 103.79 to 8.07 and 94.22 to 6.91, respectively, and from 51.99 to 2.88 and 75.64 to 5.72 for spring and early-summer honeys when current frequency ranged from 500 to 10 000 Hz. Relative electric permittivity ϵ_r was found to be the highest for the group of early-spring honeys (from 114.35 to 64.2, respectively, at 500 and 10 000Hz). Honeys from honey-dew were characterised with the highest electric conductivity (778.7 $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$). Significant relations were found between honey content of maltotriose and monosaccharides, ash and volatiles. Positive correlation ($r = 0.8$) was observed between maltotriose content and relative electric permittivity ϵ_r in the whole range of frequencies tested (500-10 000 Hz).

Key words: honey, sugars, relative electric permittivity, dielectric loss factor, electric conductivity