

Anna Śliwińska, Anna Przybylska, Grzegorz Bazylak

WPŁYW ZMIAN TEMPERATURY PRZECHOWYWANIA NA ZAWARTOŚĆ 5-HYDROKSYMETYLOFURFURALU W ODMIANOWYCH I WIELOKWIATOWYCH MIODACH PSZCZELICH

Katedra i Zakład Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum
im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Kierownik: prof. nadzw. dr hab. *G. Bazylak*

(e-mail: gbazylak@cm.umk.pl)

Celem badań było określenie wpływu periodycznych zmian temperatury przechowywania na zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) w ośmiu rodzajach miodów pszczelich zakupionych w hipermarketach, sieci sklepów pszczelarskich oraz pozyskanych z pasiek. Zawartość HMF oznaczono metodą Winklera bezpośrednio po ich zakupie oraz po 16-tygodniowym (112 dni) okresie ich przechowywania w temp. 4°C (tygodnie parzyste) i 30°C (tygodnie nieparzyste). Stwierdzono, że cyklicznie zmienna temperatura przechowywania wpływa w sposób zróżnicowany na zawartość HMF w badanych miodach, co może być związane ze specyficznym dla danej odmiany miodu przebiegiem reakcji Maillarda, innego stopnia deaktywacji zawartej w miodach diastazy oraz dywersyfikacją przebiegu procesów akumulacji, transformacji i degradacji HMF. W miodach lipowym i wrzosowym zawartość HMF nie zmieniła się. Istotny wzrost ilości HMF (do 42%) zaobserwowano w miodach akacjowym, rzepakowym, spadziowym i niektórych wielokwiatowych. Natomiast spadek ilości HMF (do 62%) stwierdzono w większości miodów wielokwiatowych oraz faceliowym i gryczanym.

Hasła kluczowe: jakość miodu, hydroksymetylofurfural, przechowywanie
Key words: honey quality, hydroxymethylfurfural, shelf-life, storage conditions

5-Hydroksymetylofurfural (HMF) jest cyklicznym aldehydem powstającym podczas procesów dehydratacji monosacharydów (heksoz) w środowisku kwaśnym lub jako produkt pośredni w cyklu reakcji Maillarda (1,2). Związek ten pojawia się w wielu produktach spożywczych, w których tworzą się zakwaszone wodne roztwory monosacharydów, przede wszystkim cukrów redukujących - glukozy i fruktozy (1). Ocenia się, że dzienne spożycie HMF z żywnością (np. pieczywo, napoje i przetwory owocowo-cytrusowe, przecier pomidorowy, kawa, czekolada, pasteryzowane mleko) wynosi ok. 150 mg/osobę lub 2,5 mg/kg masy ciała (3,4).

W ostatnich latach roczna globalna produkcja miodu, który jest reprezentatywnym przykładem naturalnej żywności funkcjonalnej, utrzymuje się na poziomie ok. 1,2 mln ton, co stanowi mniej niż 1% całkowitej światowej produkcji cukru (5).

Konsumpcja miodu jest zróżnicowana i wynosi od 0,1-0,2 kg per capita w Chinach i Argentynie, które są aktualnie największymi producentami miodu na świecie, przez 0,6-0,8 kg w USA, Kanadzie i Australii, do 1,0-1,8 kg we Francji, Włoszech, Wielkiej Brytanii, Danii i Portugalii (5). Średnie roczne spożycie miodu na osobę w Unii Europejskiej wynosi rocznie 0,3-0,4 kg/osobę, natomiast w Polsce osiąga 0,6 kg/osobę (5).

Świeżo zebrany miód jednokwiatowy nie zawiera HMF (6). Bogdanov i wsp. (7) zalecają jednak oznaczenie tego związku w pierwszej kolejności, przed wykonaniem innych analiz miodu odmianowego, gdyż zawartość HMF poniżej 15 mg/kg stanowi dobre potwierdzenie świeżości i braku stosowania obróbki termicznej wobec kontrolowanej partii tego produktu (7). Według zaleceń międzynarodowych (Codex Alimentarius Commission, Alinorm 01/25, 2001), przyjętych także w Polsce i krajach Unii Europejskiej (Directive 2001/110/EC), zawartość HMF w miodzie nie może przekraczać 40 mg/kg, za wyjątkiem miodów pochodzących z krajów tropikalnych, w których dopuszcza się zawartość HMF na poziomie 80 mg/kg (1,3,6). Istnieją także kraje, np. USA (Docket nr 2006P-0101), Australia i Nowa Zelandia (ANFS, Standard 2.8.2), w których przepisy sanitarno-żywnościowe nie regulują zawartości HMF w miodach (6).

W procesie przetwarzania miodu często stosuje się ogrzewanie w celu obniżenia jego lepkości, zwiększenia stopnia homogenizacji, opóźnienia procesów krystalizacji i rozwarstwiania oraz zahamowania procesów fermentacji i rozwoju mikroflory bakteryjnej, co może spowodować powstawanie dwutlenku węgla (pienie miodu), etanolu i kwasu octowego w miodzie (1). Proces ogrzewania miodu prowadzi się w temp. 45-50°C metodą konwencjonalną (przez 4-7 dni, przy dobrej wentylacji), immersyjną (zanurzanie w ciepłej wodzie) oraz krótkotrwałego (15-45 sek) oddziaływania promieniowania mikrofalowego (1,2). Obróbka termiczna miodu może jednak prowadzić do degradacji zawartych w miodzie termolabilnych witamin, składników bioodżywczych oraz spadku aktywności diastazy (amylazy) (1-5).

Zawartość HMF jest powszechnie stosowanym wskaźnikiem przegrzewania, wydłużonego okresu przechowywania oraz zafałszowania miodu np. wysokofruktozowym syropem kukurydzianym (1,6). Spotyka się pogląd, że zawartość HMF w miodzie zależy przede wszystkim od jego odmiany, składu chemicznego i kwasowości (6,8).

HMF jest jednym z produktów degradacji zawartego w miodzie 3-deoksyglukozonu (3-DG), biomarkera procesów glikooksydacji i prekursora licznych barwnych produktów powstających w cyklu reakcji Maillarda i w procesach nieenzymatycznego brązowienia (karmelizacji) zachodzących podczas przechowywania miodu (6). Ostatnio stwierdzono, że w niektórych miodach odmianowych oraz wielokwiatowych o zmniejszonym pH i wysokiej całkowitej zawartości polifenoli stężenie 3-DG może przewyższać nawet stukrotnie zawartość HMF (6,9). Natomiast *Weigel* i wsp. (9) zauważyli, iż niezależnie od sposobu przechowywania gromadzenie się 3-DG w miodzie w ilości 1250 mg/kg powoduje przekroczenie dozwolonego przepisami higienicznymi poziomu zawartości HMF, tzn. 40 mg/kg. Ponadto zaobserwowano, że stężenie HMF osiąga ten niedozwolony

poziom po 70 dniach przechowywania miodu wielokwiatowego w stałej temp. 35°C oraz po 35 dniach - w temp. 45°C (9).

HMF wykazuje aktywność mutagenną i powoduje uszkodzenia struktury helisy DNA (3). Pochodne HMF w postaci 5-sulfooksymetylofurfuralu (SOMF), 5-chlorometylofurfuralu i kwasu 5-hydroksymetylo-2-furanokarboksylowego (5-HMFK) wykazują działanie cytoto-ksyczne, genotoksyczne, neurotoksyczne, mutagenne i karcenogenne, co może prowadzić do zmian nowotworowych w tkankach wątroby, skóry i dolnych odcinkach kręgosłupa (3,4). HMF podlega aktywacji metabolicznej przez sulfotransferazy, szczególnie jeśli ekspresja tych enzymów następuje w komórkach pozawątrobowych, co powoduje powstawanie mutagennego SOMF (3). Należy zaznaczyć, że dotychczas brak pełnej oceny skutków toksykologicznych, wynikających z ekspozycji organizmu ludzkiego na HMF, szczegółowy mechanizm genotoksyczności tego związku pozostaje ciągle nieznanym, a wyniki badań *in vitro* są niepełne i kontrowersyjne, co uniemożliwia ustalenie wartości akceptowanego dziennego pobrania HMF (3).

W warunkach fizjologicznych HMF wykazuje dużą reaktywność wobec grup aminowych rozmaitych białek i peptydów, np. glutationu i hemoglobiny (4). Szczególnie łatwo powstają labilne biokoniuagaty i połączenia HMF z N-terminalną waliną w cząsteczkach hemoglobiny (Hb), a stężenie utworzonych w ten sposób zasad *Schiffa* we krwi wynosi 10-35 pikomoli na 1 gram Hb (4). W badaniach modelowych mieszanin znaczonego izotopowo HMF z glukozą i aminokwasami (Lys, Gly, Pro) stwierdzono, że początkowo powstają labilne addukty ketoiminowe, które ulegają dekarboksylacji do 5-oksazolidionów. Następnie, w przypadku aminokwasów I-rzędowych, powstają dwie izomeryczne zasady *Schiffa* o dużej trwałości, natomiast w przypadku aminokwasów II-rzędowych tworzą się N-podstawione pochodne 5-(aminometylo)-furan-2-karbalddehydu, które stanowią produkty końcowe reakcji winylogowego przegrupowania Amadori (4).

Stwierdzono, że HMF, w obecności różnych węglowodanów jako jego prekursorów, ulega rozkładowi termicznemu do kwasu lewulinowego, mrówkowego, formaldehydu, 5-metylofurfuralu (5-MF) i 2,5-furanodialdehydu (10). Podczas autoklawowania roztworów glukozy stwierdzono, że powstają kwasy 5-HMFK oraz furano-2,5-dikarboksylowy (2,5-FDK) jako produkty rozkładu HMF (10). Natomiast w temp. 210°C dochodzi do całkowitej termodegradacji cząsteczek HMF i utworzenia dimerycznych cząsteczek 5,5'-oksy-dimetyleno-bis(2-furanaldehydu), które powstają także podczas rozkładu glukozy i fruktozy w obecności niewielkich ilości wody (10). Najnowsze wyniki badań *Nikolow'a* i *Yaylayan'a* (10) wskazują, że podczas pirolitycznej degradacji izolowanego HMF dochodzi do powstania mieszaniny 5-MF, kwasu 2,5-FDK oraz dimerycznego produktu o nieznannej strukturze. Natomiast piroliza HMF w obecności glicyny powoduje powstawanie szeregu zasad *Schiffa* z udziałem HMF, 5-MF, kwasu 2,5-FDK oraz takich związków jak 2-acetylo-5-metylofuran i 5-[(dimetyloamino)metylo]-2-furanometanol (10).

W porównaniu do aldehydów alifatycznych HMF jest mniej lotny, bardziej stabilny i wykazuje silną tendencję do dimeryzacji i polimeryzacji, co ułatwia jego akumulację i persistencję w produktach spożywczych (10). Stwierdzono, że zawartość wolnego i całkowitego HMF w wielu takich produktach podczas

przechowywania ulega zwiększeniu, ale powstają także fluktuacje stężeń HMF, jak np. w mieszankach mlecznych dla niemowląt przechowywanych w temp. 20°C (11,12), a nawet spadki stężenia HMF, co zaobserwowano w niektórych miodach odmianowych i mieszanych poddanych mikrofalowaniu o mocy 350 W przez 30 sek (2). Znaczny spadek zawartości HMF podczas przechowywania w temp. pokojowej obserwowano także w przypadku miodu wielokwiatowego (po upływie 60 dni) i przecierów pomidorowych (8). Tego rodzaju zmiany są związane z przebiegiem procesów polimeryzacji, depolimeryzacji i degradacji HMF oraz silnego powinowactwa HMF do związków N-nukleofilowych, najczęściej w postaci I- i II-rzędowych aminokwasów zawartych w danym produkcie spożywcym (8,10). Fallico i wsp. (8) stwierdzili, że w miodach odmianowych szybkość tworzenia HMF jest silnie skorelowana z obniżającym się pH tego produktu i wzrostem jego kwasowości całkowitej. Natomiast Vorlova i Pridal (13) oraz Serrano i wsp. (14) zauważyli, że wzrost zawartości HMF w miodach odmianowych i wielokwiatowych jest silnie skorelowany z obniżaniem się wartości wzajemnego stosunku aktywności zawartych w nich inwertazy i diastazy. Stwierdzono, że w temp. 50°C szybkość procesów degradacji i tworzenia HMF w miodzie wielokwiatowym jest zbliżona (8). Natomiast w zakresie temp. 20-50°C energia aktywacji procesu degradacji HMF w takim miodzie (11,3 kcal/mol) jest znacznie mniejsza od wartości obserwowanych dla miodu cytrusowego i kasztanowego, odpowiednio, 16,5 i 17,7 kcal/mol (8).

Celem podjętych przez nas badań była ocena zmian zawartości HMF w miodach podczas ich średniokresowego przechowywania (16 tyg.) w warunkach cyklicznie zmieniającej się temperatury od 4 do 30°C.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły 0,5 kg próbki 14 miodów pszczelich należących do 8 odmian: lipowej, akacyjowej, gryczanej, wrzosowej, faceliowej, rzepakowej, wielokwiatowej i spadziowej. Miody zakupiono w hipermarketach i sieci sklepów pszczelarskich w Bydgoszczy oraz pozyskano bezpośrednio od pszczelarzy. W analizowanych miodach oznaczono w trzech powtórzeniach ($n = 3$) zawartość HMF metodą spektrofotometryczną Winklera opartą na barwnej reakcji HMF z kwasem barbiturowym i p-toluidyną (7,15). Pomiaru dokonano bezpośrednio po zakupie miodów oraz po zakończeniu 16-tygodniowego cyklu ich naprzemiennego przechowywania bez dostępu światła w temperaturze 4°C (tygodnie parzyste, lodówka) i 30°C (tygodnie nieparzyste, ciepłarka). Wartości pH analizowanych miodów odmianowych oznaczono metodą alkacymetryczną (7,15). Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej za pomocą metod dostępnych w programie Statistica v. 9.1 PL (StatSoft, Polska).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Analizowane miody charakteryzowały się znacznym zróżnicowaniem początkowej zawartości HMF oraz podobnym pH (tab. I). W momencie zakupu

najmniej HMF zawierał miód spadziowy M12 (9,0 mg/kg), a najwięcej miód wielokwiatowy M14 (87,6 mg/kg). Zawyżoną zawartość HMF zaobserwowano w przypadku 5 próbek miodów: wrzosowego M5 (48,6 mg/kg), gryczanego M9 i M10 (odpowiednio 59,5 i 48,8 mg/kg) oraz wielokwiatowego M3 i M14 (57,0 i 87,6 mg/kg). W grupie miodów o dopuszczalnej według obowiązującego ustawodawstwa (1,3,6,7,15) zawartości HMF (< 40 mg/kg) znalazło się 9 próbek miodów: lipowy M1 i M2 (30,1 i 31,9 mg/kg), wielokwiatowy M4 (26,3 mg/kg), spadziowy M6 i M12 (32,6 i 9,0 mg/kg), akacjowy M7 i M8 (29,4 i 31,7 mg/kg), faceliowy M11 (23,0 mg/kg) oraz rzepakowy M13 (27,3 mg/kg). Bezpośrednio po zakupie średnia zawartość HMF we wszystkich 14 analizowanych próbkach miodu wynosiła 38,8 mg/kg.

W porównaniu do danych literaturowych zawartość HMF w badanych miodach pszczelich była wysoka. W badaniach *Szczęsnej* i wsp. (16), w których analizowano 105 próbek miodu rzepakowego, zawartość HMF wahała się od 0,5 do 13,1 mg/kg. Maksymalna zawartość HMF w tym miodzie była więc prawie trzykrotnie mniejsza od średniej zawartości tego aldehydu zaobserwowanej w naszych badaniach czyli 38,8 mg/kg. *Waś* i wsp. (17) oznaczyli maksymalną zawartość HMF w miodach lipowych na poziomie 14,7 mg/kg, co stanowi tylko połowę oznaczonej przez nas średniej zawartości HMF w tej odmianie miodu (31,0 mg/kg). Natomiast *Kukurova* i wsp. (1) oznaczyli HMF w miodzie lipowym metodą *Winklera* średnio w ilości 27,9 mg/kg i wynik ten tylko nieznacznie różni się od średniej zawartości HMF w analizowanym przez nas miodzie tej odmiany (31,0 mg/kg). Wykazana przez nas zawartość HMF w miodzie wrzosowym (48,6 mg/kg) jest 10-krotnie większa od zawartości tego aldehydu (4,8 mg/kg) w tej odmianie miodu analizowanej przez *Waś* i wsp. (18). W badaniach *Kukurovej* i wsp. (1) oznaczono HMF w miodach wielokwiatowych w ilości od 13,6 do 68,2 mg/kg, co potwierdza duże zróżnicowanie zawartości HMF w tej grupie miodów obserwowaną również w naszych badaniach (26,2-87,6 mg/kg). Warto zauważyć, że statystycznie istotnie ($p < 0,05$) zróżnicowane wyniki oznaczania HMF w obrębie tej samej odmiany miodu mogą świadczyć o niejednorodnych warunkach pozyskiwania i przechowywania tego miodu. W analizach porównawczych istotne jest czy miód został pozyskany bezpośrednio od pszczelarza czy zakupiony w lokalnym sklepie. *Sanz* i wsp. (19) oznaczyli zawartość HMF w świeżych miodach nektarowych oraz zakupionych w hiszpańskich marketach wykazując, że średnia zawartość HMF w miodach pozyskanych bezpośrednio od pszczelarzy jest ponad 5-krotnie mniejsza niż w miodach zakupionych w markecie. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku badanych przez nas próbek miodów spadziowych M12 (pasieka) i M6 (market), w których zawartość HMF w próbkach po zakupie różniła się niemal 4-krotnie (tab.I). W analizowanych przez nas miodach odmianowych istotne różnice ($p < 0,05$) w średniej zawartości HMF oznaczonej przed i po zastosowanym 16 tyg. okresie przechowywania wykazano dla 6 odmian: akacjowej, gryczanej, spadziowej, wielokwiatowej, faceliowej i rzepakowej. Natomiast, nie odnotowano w naszych badaniach istotnych zmian w średniej zawartości HMF po zakończeniu 16 tyg. przechowywania w przypadku miodu lipowego i wrzosowego.

Warto dodać, że w trzech przypadkach: miodu gryczanego, wielokwiatowego i faceliowego średnia zawartość HMF po zakończeniu zastosowanego przez nas cyklu

przechowywania uległa zmniejszeniu (odpowiednio z 54,2 do 48,9 mg/kg, 57,0 do 36,9 mg/kg i 23,0 do 20,1 mg/kg). Natomiast w miodzie akacjowym, spadziowym i rzepakowym ilość HMF zwiększyła się istotnie, odpowiednio z 30,6 do 35,3 mg/kg, 20,8 do 23,8 mg/kg i 27,3 do 30,7 mg/kg.

Tabela 1. Zawartość HMF (mg/kg) w badanych miodach (n = 3)

Table 1. Concentration of HMF (mg/kg) in studied honeys (n = 3)

Lp.	Symbol próbki	Odmiana miodu	pH	Zawartość HMF, średnia ± SD, mg/kg		
				Po zakupie	Po 16-tyg. przech.	Zmiana#, %
1	M1	lipowy	4,19	30,1 ± 1,1 e*A**	28,9 ± 0,3 cA	0,0
2	M2	lipowy	3,85	31,9 ± 0,3 fA	33,6 ± 0,6 eB	+1,7
Średnio HMF w lipowym			4,02	31,0 ± 0,7 A	31,3 ± 0,5 A	0,0
3	M7	akacjowy	3,96	29,4 ± 0,5 eA	39,0 ± 0,5 fgB	+32,6
4	M8	akacjowy	4,00	31,7 ± 0,2 fA	31,5 ± 0,4 cdeA	0,0
Średnio HMF w akacjowym			3,98	30,6 ± 0,4 A	35,3 ± 0,5 B	+1,7
5	M9	gryczany	4,10	59,5 ± 0,7 iA	50,6 ± 0,3 iB	-15,0
6	M10	gryczany	4,18	48,8 ± 1,3 gA	47,2 ± 0,6 hA	0,0
Średnio HMF w gryczanym			4,14	54,2 ± 1,0 A	48,9 ± 0,5 B	-9,7
7	M6	spadziowy	4,91	32,6 ± 0,2 fA	39,0 ± 0,5 fgB	+19,6
8	M12	spadziowy	4,22	9,0 ± 0,2 aA	8,7 ± 0,1 aA	0,0
Średnio HMF w spadziowym			4,57	20,8 ± 0,2 A	23,8 ± 0,3 B	+14,4
9	M3	wielokwiatowy	4,10	57,0 ± 0,9 hA	40,7 ± 0,2 gB	-28,6
10	M4	wielokwiatowy	3,81	26,3 ± 0,3 cA	37,4 ± 0,5 fB	+42,0
11	M14	wielokwiatowy	3,94	87,6 ± 0,7 jA	32,5 ± 0,5 deB	-62,8
Średnio HMF w wielokwiatowym			3,95	57,0 ± 0,6 A	36,9 ± 0,4 B	-35,2
12	M5	wrzosowy	3,87	48,6 ± 0,2 gA	48,0 ± 5,3 hA	0,0
13	M11	faceliowy	3,67	23,0 ± 0,2 bA	20,1 ± 0,2 bB	-12,6
14	M13	rzepakowy	3,83	27,3 ± 0,1 dA	30,7 ± 0,5 cdB	+12,4

*Wartości oznaczone różnymi literami w kolumnach (test Duncana) różnią się istotnie statystycznie ($p < 0,05$)

**Wartości oznaczone różnymi literami w wierszach (test t-Studenta) różnią się istotnie statystycznie ($p < 0,05$)

#Zmiana zawartości HMF w stosunku do wartości po zakupie

Warto dodać, że miód wielokwiatowy M3 i M14 charakteryzowała pierwotnie zawyżona zawartość HMF (> 40 mg/kg), odpowiednio 57,0 i 87,6 mg/kg, jednakże po zakończeniu zastosowanych przez nas 16 tyg. przechowywania ilość HMF obniżyła się do poziomu zbliżonego do średniej zawartości tego związku równej 34,8 mg/

kg jaką wyznaczono po zakończeniu tego okresu dla 14 analizowanych przez nas produktów. *Castro-Vazques* i wsp. (20) badali wpływ warunków przechowywania w stałej temp. 10, 20 i 40°C na zawartość HMF w hiszpańskim miodzie cytrusowym.

W miodzie świeżym zawartość HMF wynosiła 10,2 mg/kg, a po 12 miesiącach przechowywania wzrosła do 23,3 (10°C), 30,4 (20°C) i 284,6 mg/kg (40°C). *Yilmz* i wsp. (21) analizując turecki miód kwiatowy również wykazali wzrost zawartości HMF (z 3,3 do 19,1 mg/kg) po 12-miesięcznym przechowywaniu miodu w stałej temp. 25°C.

W przeprowadzonych przez nas badaniach, w których zastosowano periodycznie zmienną temp. przechowywania (4 i 30°C), w miodzie lipowym M2 pochodzącym z pasieki przydomowej zaobserwowano istotnie najniższy (1,7%) przyrost zawartości HMF w stosunku do wartości początkowej po zakupie (tab I). Natomiast w czterech miodach: rzepakowym M13, spadziowym M6, akacjowym M7 i wielokwiatowym M4 przyrost zawartości HMF względem wartości początkowej był kilkunastokrotnie większy i wynosił, odpowiednio, 12,4, 19,6, 32,6 oraz 42,0%. W tej podgrupie czterech miodów średnie pH wynosiło 4,13. Stopień przyrostu zawartości HMF w tych miodach było zatem znacząco niższy w porównaniu do obserwowanego przez *Castro-Vazques* i wsp. (20) oraz *Yilmz* i wsp. (21) przeciętnego wzrostu stężenia HMF, który wynosił od 51 do 121% w różnych miodach jednokwiatowych przechowywanych przez 12 m-cy w stałej temp. 20-25°C.

Natomiast obserwowany spadek zawartości HMF po upływie 16 tyg. przechowywania w zmiennych warunkach temperatury w przypadku badanych przez nas trzech rodzajów miodu: faceliowego M11, gryczanego M9 oraz wielokwiatowych M3 i M14 wynosił, odpowiednio, 12,6, 15,0, 28,6 oraz 62,89 % w stosunku do wartości początkowej po zakupie (por. tab I). W tej podgrupie czterech miodów średnie pH wynosiło 3,90. Stopień obniżenia się zawartości HMF w tych miodach był zatem znacznie niższy (lub porównywalny jak dla miodu M14) od obserwowanej przez *Fallico* i wsp. (8) przeciętnej wielkości spadku stężenia tego aldehydu, które wynosiło, odpowiednio, 45,0, 61,0 oraz 60,0% w miodach cytrusowym, kasztanowym i wielokwiatowym przechowywanych przez okres 75 dni w stałej temp. 25°C.

WNIOSKI

1. W niektórych miodach wielokwiatowych występuje tendencja do spadku zawartości HMF podczas 16 tyg. (112 dni) przechowywania w warunkach cyklicznie zmieniającej się temp. 4 i 30°C, co może prowadzić do fałszywie dodatniej oceny ich jakości i stopnia przydatności tych miodów do spożycia.

2. Obserwowany w zastosowanych przez nas warunkach przechowywania spadek zawartości HMF w niektórych badanych miodach wielokwiatowych może być związany z intensyfikacją złożonych procesów przyczyniających się do rozkładu tego związku oraz równoczesnym spowolnieniu procesów tworzenia prekursorów HMF zachodzących w tych miodach.

A. Śliwińska, A. Przybylska, G. Bazylak

EFFECT OF CHANGES IN STORING TEMPERATURE ON THE CONTENT OF
5-HYDROXYMETHYLFURFURAL IN SOME UNIFLORAL AND MULTIFLORAL HONEYS

Summary

The changes in concentration of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in the eight different types of honeys during storage period of 16 weeks (112 days) in two alternate temperatures: 40°C (even weeks) and 30°C (odd weeks) have been studied with use of spectrophotometric Winkler method. The content of HMF were not changed ($p > 0.05$) after applied storage conditions in the lime and heather honeys.

Significant ($p < 0.05$) increase of HMF content (up to 42%) were noted in case of the acacia, ripe, honeydew and some multifloral honeys. Significantly ($p < 0.05$) decreased concentration's of HMF (up to 62%) were observed in majority of studied multifloral, phacelia and buckwheat honeys. These results indicate that effect of middle-term alternate variation of the storing temperature on the HMF content in the each kind of studied honeys depend on the highly specific routs and kinetics of Maillard reaction, differences in rate of honey diastase deactivation and diversified set of interrelated multiple reactions leading to HMF accumulation, transformation and degradation.

PIŚMIENNICTWO

1. *Kukurova K., Karovicova J., Greif G., Kohajdova Z., Lehkozivova J.*: Determination of 5-hydroxymethylfurfural after Winkler and by the HPLC metod for authentication of honey. *Chem. Pap.*, 2006; 60(3): 186-191.- 2. *Bartakova K., Drackova M., Borkovcova I., Vorlova L.*: Impact of microwave heating on hydroxymethylfurfural content in Czech honeys. *Czech J. Food Sci.*, 2011; 29(4): 328-336.- 3. *Teixido E., Nunez O., Santos F.J., Galceran M.T.*: 5-Hydroxymethylfurfural content in foodstuffs determined by micellar electrokinetic chromatography. *Food Chem.*, 2011; 126: 1902-1908.- 4. *Nikolov P.Y., Yaylayan V.A.*: Reversible and covalent binding of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) with lysine and selected amino acids. *J. Food Agric. Food Chem.*, 2011; 59: 6099-6107.- 5. *Bogdanov S.*: Honey as nutrient and functional food. *Bee Product Science*, 15 Jan. 2012; 1-37. <http://www.bee-hexagon.net>.- 6. *Arena E., Ballistreri G., Tomaselli F., Fallico B.*: Survey of 1,2-dicarbonyl compounds in commercial honey of different floral origin. *J. Food Sci.*, 2011; 76(8): C1203-C1210.- 7. *Bogdanov S., Ruoff K., Oddo L.P.*: Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: areview. *Adipologie*, 2004; 35: S4-S17.- 8. *Fallico B., Arena E., Zappala M.*: Degradation of 5-hydroxymethylfurfural in honey. *J. Food Sci.*, 2008; 73(9): C625-C631.- 9. *Weigel K.U., Opitz T., Henle T.*: Studies on the occurrence and formation of 1,2-dicarbonyls in honey. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004; 218: 147-151.- 10. *Nikolov P.Y., Yaylayan V.A.*: Thermal decomposition of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and its further transformations in the presence of glycine. *J. Food Agric. Food Chem.*, 2011; 59(18): 10104-10113.
11. *Ferrer E., Alegria A., Farre R., Abellan P., Romero F.*: High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas. Changes during heat treatment and storage. *J. Chromatogr. A*, 2002; 947: 85-95.- 12. *Ferrer E., Alegria A., Farre R., Abellan P., Romero F.*: High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas during full shelf-life. *Food Chem.*, 2005; 89: 639-645.- 13. *Vorlova L., Pridal A.*: Invertase and diastase activity in honeys of Czech provenience. *Acta Univ. Agric. Et Silv. Mendel. Brun.*, 2002; 5: 57-66.- 14. *Serrano S., Espejo R., Villarejo M., Jodral M.L.*: Diastase and invertase activities in Andalusian honeys. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2007; 42: 76-79.- 15. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 lutego 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu (Dz.U.2004.40.370).- 16. *Szczęsna T., Rybak-Chmielewska H., Waś E., Kachaniuk K., Teper D.*: Characteristic of Polish unifloral honeys. I. Rape honey (*Brassica napus* L. var. *Oleifera* Metzger). *J. Apic. Sci.*, 2011; 55(1): 111-119.- 17. *Waś E., Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T., Kachaniuk K., Teper D.*: Characteristic of Polish unifloral honeys. II. Lime honey (*Tilia* Spp). *J. Apic. Sci.* 2011; 55(1): 121-128.- 18. *Waś E., Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T., Kachaniuk K., Teper D.*: Characteristic of Polish unifloral

honeys. III. Heather honey (*Calluna vulgaris* L.). *J. Apic. Sci.* 2011; 55(1): 129-136.- 19. *Sanz M.L., Del Castillo M.D., Corzo N., Olano A.*: 2-Furoylmethyl amino acids and hydroxymethylfurfural as indicators of honey quality. *J. Agric. Food Chem.*, 2003; 51: 4278-4283.- 20. *Castro-Vazquez L., Diaz-Maroto M.C., Gonzalez-Vinas M.A., De La Fuente E., Perez-Coello M.S.*: Influence of storage conditions od chemical composition and sensory properties of citrus honey. *J. Agric. Food Chem.*, 2008; 56: 1999-2006.

21. *Yilmaz H., Kufrevioglu I.*: Composition of honeys collected from Eastern and South-Eastern Anatolia and effect of storage on hydroxymethylfurfural content and diastase activity. *Turk. J. Agric. For.*, 2001; 25: 347-349.

Adres: 85-067 Bydgoszcz , ul. Jagiellońska 13