

*Ewa Majewska, Jolanta Kowalska, Barbara Owerko*

## FIZYKO-CHEMICZNE PARAMETRY WYBRANYCH MIODÓW GRYCZANYCH DOSTĘPNYCH NA RYNKU POLSKIM

Zakład Oceny Jakości Żywności, Katedry Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności,  
Wydziału Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Kierownik: prof. dr hab. *M. Obiedziński*

*Celem pracy było zbadanie parametrów fizykochemicznych pomocnych w ocenie jakości miodów gryczanych, porównanie otrzymanych wyników z wymaganiami zamieszczonymi w obowiązujących aktualnie aktach prawnych oraz określenie autentyczności badanych miodów. Analiza wyników badań fizykochemicznych pozwala na określenie jakości badanych próbek miodów gryczanych na dość wysokim poziomie. Badane miody gryczane posiadały zróżnicowaną zawartość polifenoli oraz zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą wobec rodników DPPH. Stwierdzono także dodatnią korelację między tymi parametrami.*

Hasła kluczowe: miód gryczany, analiza fizykochemiczna, autentyczność.

Key words: honey buckwheat, physicochemical analysis, authenticity.

Miód gryczany należy do miodów najpóźniejszych. W stanie świeżym ma kolor ciemno-brązowy oraz posiada bardzo silny aromat kwiatów gryki. Po skrzystalizowaniu natomiast ma barwę jaśniejszą od patoki i konsystencję krupkowaną. Ze względu na dużą zawartość substancji lotnych, pochodnych olejków eterycznych, dużą ilość soli mineralnych oraz inhibin, rutyny, enzymów, hormonów i innych substancji o właściwościach odżywczych i leczniczych, miód ten zakwalifikowany jest obok miodu spadziowego do najbardziej wartościowych. Ziele, kwiat i nektar gryki zawiera rutynę, która jest unikalną substancją występującą także w miodzie gryczanym, oczyszcza i uszczelnia włoskowate naczynia krwionośne czyniąc je bardziej elastycznymi i wytrzymałymi. Obecność rutyny w pokarmie powoduje lepszą przyswajalność niektórych witamin i aminokwasów. Tak, jak wszystkie miody ciemne, miód gryczany zawiera dużo soli mineralnych. W porównaniu z innymi miodami nektarowymi ma wyższą zawartość substancji odpornościowych (inhibiny) oraz pierwiastków takich jak: żelazo, magnez, fosfor, potas, mangan, bor, sód, miedź, cynk, wanad, krzem i inne. Zawartość tych substancji jest stosunkowo niewielka w miodach gryczanych, lecz ich prawie 100% przyswajalność sprawia, iż odgrywają one istotną rolę w przypadku gdy miód ten spożywa się często i regularnie.

Celem pracy było zbadanie parametrów fizykochemicznych pomocnych w ocenie jakości miodów gryczanych, porównanie otrzymanych wyników z wymaganiami zamieszczonymi w obowiązujących aktualnie aktach prawnych oraz określenie autentyczności badanych miodów.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło pięć próbek miodów gryczanych pochodzących z różnych regionów Polski (woj. podlaskie, warmińsko-mazurskie, lubelskie, lubuskie) oraz jeden miód spoza krajów Unii Europejskiej (tab. I).

Badane miody poddano analizie fizykochemicznej, która obejmowała oznaczenia:

- zawartości wody metodą refraktometryczną (1),
- kwasowości ogólnej (1),
- zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) metodą spektrofotometryczną (2),
- przewodności elektrycznej właściwej metodą konduktometryczną (1),
- zawartości polifenoli metodą *Folina-Ciocalteu*'a (3),
- aktywności przeciwutleniającej wobec rodników DPPH (4).

Tabela I. Materiał badawczy

Table I. The research material

Symbol próbki	Pochodzenie próbki miodu	
	region Polski	kraj pochodzenia
M1	Lubelszczyzna	Polska
M2	Warmia i Mazury	Polska
M3	–	Spoza UE
M4	Lubelszczyzna	Polska
M5	Lubuskie	Polska
M6	Podlasie	Polska

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości fizyko-chemiczne jakimi powinien odznaczać się miód pszczele określone zostały na szczeblu międzynarodowym w Kodeksie Żywnościowym (5), na szczeblu europejskim w dyrektywie (6) oraz na szczeblu polskim w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (7).

Ważnym składnikiem miodów jest woda. Zawartość wody w badanych miodach (tab. II) mieściła się w granicach od  $18,6 \pm 0,0\%$  w miodach M1 i M2 do  $21,0 \pm 0,0\%$  w miodzie M5. Średnia zawartość wody wynosiła  $19,2\%$ , zaś dopuszczalna w aktach prawnych zawartość wody wynosi  $20\%$ . Dopuszczalna zawartość wody została przekroczona o  $1\%$  w przypadku jednej próbki miodu. Pozostałe wyniki mieściły się w granicach podanych przez odpowiednie dokumenty.

Tabela II. Wybrane parametry fizykochemiczne miodów gryczanych

Table II. Selected physical and chemical characteristics of buckwheat honey samples

Próbka	Zawartość wody (%)	Zawartość wolnych kwasów (meq/kg)	Zawartość HMF (mg/100 g)	Przewodność elektryczna (mS/cm)
M1	$18,6 \pm 0,0$	$35,0 \pm 1,0$	$0,01 \pm 0,01$	$13,1 \pm 0,0$
M2	$18,6 \pm 0,0$	$32,7 \pm 0,6$	$0,00 \pm 0,00$	$4,0 \pm 0,1$
M3	$18,6 \pm 0,1$	$18,7 \pm 0,6$	$0,92 \pm 0,39$	$3,5 \pm 0,1$
M4	$19,8 \pm 0,0$	$26,7 \pm 0,6$	$0,08 \pm 0,14$	$4,5 \pm 0,0$
M5	$21,0 \pm 0,0$	$36,0 \pm 1,0$	$0,26 \pm 0,45$	$4,7 \pm 0,1$
M6	$18,6 \pm 0,1$	$30,3 \pm 0,6$	$0,01 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,0$

Kwasowość miodu jest bezpośrednio związana z zawartością w nim wolnych kwasów. Kwasy te dostają się do miodu z organów wewnętrznych znajdujących się w organizmie pszczoły oraz powstają podczas procesów enzymatycznych, które towarzyszą powstawaniu miodu. Wyniki otrzymane w trakcie badania kwasowości ogólnej (tab. II) po przeliczeniu na zawartość wolnych kwasów mieszczą się w przedziale od 18,7 meq/kg ( $\pm 0,6$  meq/kg) do 36 meq/kg ( $\pm 1,0$  meq/kg). Najniższą zawartością wolnych kwasów odznaczał się miód M3, natomiast najwyższą – miód M5. Jednak wszystkie otrzymane wartości nie przekraczały limitów postawionych przez odpowiednie dokumenty prawne.

W badaniach przeprowadzonych przez *Rybak-Chmielewską i Szczęsną* (8) zawartość wolnych kwasów w świeżych miodach gryczanych ustalono na poziomie 38,25–45,50 meq/kg (średnia 42,07 meq/kg). Natomiast *Popek* (9) prowadził badania kwasowości, która po przeliczeniu na zawartość wolnych kwasów dała znacznie niższe wyniki – 24,6 meq/kg  $\pm 2$  meq/kg.

Aldehyd 5-hydroksymetylofurfural jest produktem powstałym podczas procesu odłączenia wody z cukrów, szczególnie z fruktozy, pod wpływem wysokiej temperatury. Miód świeży oraz naturalny nie zawiera 5-HMF lub też zawiera jego minimalne ilości. Podczas właściwego przechowywania miodu następuje tylko niewielki wzrost zawartości tego aldehydu. Znaczący wzrost zawartości 5-HMF następuje, gdy miód jest przechowywany w niewłaściwych warunkach temperatury. Zbyt wysoka temperatura przechowywania powoduje szybki wzrost zawartości 5-HMF.

W dwóch przebadanych miodach gryczanych nie stwierdzono obecności 5-hydroksymetylofurfuralu (tab. II). Kolejne cztery miody zawierały nieznaczną jego ilość, która wahała się w granicach od 0,01 mg/kg miodu ( $\pm 0,05$  mg/kg) do 0,92 mg/kg miodu ( $\pm 0,39$  mg/kg). Otrzymane dane sugerują, iż wszystkie próbki są zgodne z wymaganiami aktów prawnych, wg których dopuszczalna zawartość 5-HMF wyznaczona jest na poziomie do 4 mg/kg miodu. W piśmiennictwie mało jest danych dotyczących zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu bezpośrednio w miodach gryczanych. Otrzymane wyniki można jednak porównać z danymi dotyczącymi innych odmian miodów, gdyż zawartość HMF w miodzie nie zależy od jego odmiany, lecz od świeżości i sposobu przechowywania. *Szczęsna i Rybak-Chmielewska* (10) w badaniach prowadzonych na świeżych miodach gryczanych otrzymały wyniki na poziomie 3,3 mg/kg – 8,1 mg/kg (średnio 6,8 mg/kg). Miody przechowywane w warunkach chłodniczych miały zawartość 5-HMF na tym samym poziomie. Natomiast w miodach przechowywanych w temperaturze pokojowej przez 6 miesięcy uzyskano wzrost od 10 do 15 mg/kg. Po 18 miesiącach przechowywania miodu w temperaturze pokojowej zawartość 5-HMF wzrosła prawie trzykrotnie i wynosiła od 19 do 41,7 mg/kg.

Przewodność elektryczna roztworów różnych substancji zależy od rodzaju jonów wchodzących w skład tych substancji oraz od temperatury pomiaru. W przypadku miodów wartość przewodności elektrycznej zależy głównie od ilości kwasów w nim występujących oraz od ilości związków mineralnych. Pomiar przewodności elektrycznej właściwej roztworu miodu jest podstawowym parametrem określającym jego jakość; jego wartość w aktach prawnych określono na poziomie nie przekraczającym 8 mS/cm (6, 7).

W większości przebadanych miodów gryczanych przewodność elektryczna waha się w granicach 3,5–4,7 mS/cm (tab. II). Jedynie w miodzie M1 jest ona znacznie wyższa i wynosi 13,1 mS/cm, przekraczając tym samym maksymalną dopuszczalną wartość przewodności elektrycznej. W badaniach przeprowadzonych przez *Madejczyk i Baralkiewicz* (11) przewodność elektryczna dla miodów ciemnych została wyznaczona na poziomie 9,5 mS/cm. *Popek* (12) zbadał przewodność elektryczną miodów gryczanych w dwu kolejnych latach. W roku 2001 otrzymał przewodność elektryczną dla miodów gryczanych wahającą się w granicach od 2,79 do 3,90 mS/cm (średnio 3,57 mS/cm). W kolejnym roku badania przewodności na miodach gryczanych dały wyniki równe  $3,57 \pm 0,351$  mS/cm (9).

Wyniki otrzymane w niniejszej pracy mają zbliżoną wartość przewodności elektrycznej do danych literaturowych. Wysoka wartość przewodności w jednym z miodów, może być spowodowana dużą zawartością jonów w nim występujących, gdyż to właśnie jony są głównymi nośnikami elektryczności.

Miód spośród szeregu korzyści posiada również właściwości przeciwutleniające, które w dużym stopniu uzależnione są od jego składu. Wpływ na te właściwości mają polifenole oraz enzymy, kwasy organiczne, peptydy, produkty reakcji Maillarda, a także inne związki (13).

Zawartość polifenoli w badanych próbkach miodów gryczanych (tab. III) wahała się w zakresie od 4,9 mg/kg ( $\pm 1,4$  mg/kg) do 15,8 mg/kg ( $\pm 1,8$  mg/kg) w przeliczeniu na mg kwasu galusowego. Najniższą zawartością polifenoli odznaczał się miód gryczany M2, natomiast najwyższą – miód M5. W badaniach przeprowadzonych przez *Beretta i współpr.* (14) oznaczono zawartość polifenoli w miodzie gryczanym na poziomie  $48,22 \pm 0,24$  mg w przeliczeniu na kwas galusowy/100 g. Według *Zujko i współpr.* (15) średnia zawartość polifenoli kształtowała się na poziomie  $95 \text{ mg/kg} \pm 46 \text{ mg/kg}$  w przeliczeniu na mg kwasu galusowego. Porównując wyniki otrzymane przez poszczególnych badaczy z wynikami uzyskanymi w badaniach można stwierdzić, iż duża ich rozbieżność może wynikać z różnego miejsca pochodzenia próbek, a także różnego czasu zbioru.

Analizując aktywność przeciwutleniającą wobec rodników DPPH (tab. III) otrzymane wyniki mieściły się w przedziale od 46,5% ( $\pm 3,4$ ) do 87,6% ( $\pm 1,8\%$ ). Przy czym, podobnie jak przy zawartości polifenoli, najniższą aktywnością przeciwutleniającą wobec rodników DPPH odznaczał się miód 2, natomiast najwyższą – miód 5. W badaniach prowadzonych przez *Nagai i współpr.* (16) aktywność przeciwutleniająca wobec rodników DPPH w miodach gryczanych wyznaczona została w zakresie od 29,2% do 69,1%. Natomiast *Beretta i współpr.* (14) oznaczyli aktywność przeciwutleniającą wobec DPPH' na poziomie  $4\% \pm 0,44\%$ . Różne pochodzenie

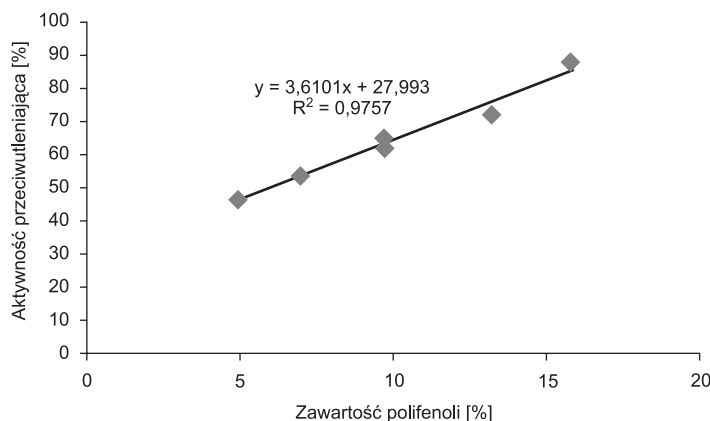
Tabela III. Zawartość polifenoli i właściwości przeciwutleniające miodów gryczanych

Table III. Contents of polyphenols and antioxidant activity of buckwheat honey samples

Próbka	Zawartość polifenoli (%)	Właściwości przeciwutleniające wobec DPPH* (%)
M1	$6,9 \pm 0,6$	$53,4 \pm 1,3$
M2	$4,9 \pm 1,4$	$46,5 \pm 3,4$
M3	$9,7 \pm 1,7$	$64,8 \pm 1,5$
M4	$9,7 \pm 0,4$	$61,3 \pm 1,9$
M5	$15,8 \pm 1,8$	$87,6 \pm 1,8$
M6	$13,2 \pm 1,4$	$72,1 \pm 2,3$

próbek oraz sposób, w jaki zostały przechowywane prawdopodobnie są przyczyną tak znacznych różnic w otrzymanych wynikach.

Biorąc pod uwagę te dwa parametry stwierdzono małe zróżnicowanie wyników. We wszystkich miodach aktywność przeciwutleniająca wobec rodników DPPH<sup>\*</sup> jest o wiele większa od zawartości polifenoli. Stwierdzono również silną dodatnią korelację pomiędzy zawartością polifenoli, a aktywnością przeciwutleniającą wobec DPPH<sup>\*</sup> (ryc. 1).



Ryc. 1. Zależność zawartości polifenoli i aktywności przeciwutleniającej miodów gryczanych.

Fig. 1. Relationship between content of polyphenols and the antioxidant activity of buckwheat honey samples.

## WNIOSKI

1. Analiza wyników badań fizykochemicznych pozwala na określenie jakości badanych próbek miodów gryczanych na dość wysokim poziomie.
2. Miód M1 nie spełniał wymagań dotyczących przewodności elektrycznej stawianych przez akty prawne.
3. Badane miody gryczane posiadały zróżnicowaną zawartość polifenoli oraz zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą wobec rodników DPPH<sup>\*</sup>. Stwierdzono dodatnią korelację między tymi parametrami.

E. Majewska, J. Kowalska, B. Owerko

### PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS OF SOME BUCKWHEAT HONEYS AVAILABLE IN THE POLISH MARKET

#### Summary

The aim of this study was to investigate the physical and chemical parameters useful in assessing the quality of buckwheat honey, to compare the results with the requirements of current applicable legislation and to determine the authenticity of the tested honeys. Five samples of buckwheat honey from various Polish regions and one sample from a non-EU country were tested. From the results of the determinations of the characteristics of the honey samples, the tested buckwheat honeys can be assessed as representing

fairly high level of quality. Only one of the tested honey samples did not meet the requirements of the relevant regulations with respect to the electrical conductivity. Studied buckwheat honeys differed in their content of polyphenols and their antioxidant activity against diverse DPPH radicals. A positive correlation was also to occur between these parameters.

#### PIŚMIENICTWO

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 stycznia 2009 r. w sprawie metod analiz związanych z dokonywaniem oceny miodu. (Dz. U. 2009r. nr 17 poz. 94). – 2. Polska Norma PN-88/A-77626: Miód Pszczeli. – 3. *Kumazawa S., Hamasaka T., Nakayama T.*: Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *J.Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 373-377. – 4. *Yen G.-C., Chen H.-Y.*: Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.*, 1995; 43: 27-32. – 5. Kodeks Żywnościowy 12-1981/2001: Revised Codex Standard for Honey. – 6. Dyrektywa 2001/110/WE z dnia 20 grudnia 2001 r. odnosząca się do miodu (DU L 298, 31/10/2002 P. 0010-0012). – 7. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu (Dz. U. 2003 r. Nr 181, poz. 1773). – 8. *Rybak-Chmielewska H., Szczesna T.*: Composition and Properties of Polish Buckwheat Honey. *Current Advances in Buckwheat Research, Division of Apiculture, Institute of Pomology and Floriculture, Puławy*, 1995. – 9. *Popek S.*: A procedure to identify a honey type. *Food Chemistry*, 2002; 79: 401-406. – 10. *Szczesna T., Rybak-Chmielewska H.*: Wykorzystywanie badań chromatograficznych cukrów w kontroli jakości miodu. *XLI Naukowa Konferencja Pszczelarska, Instytut Sadownictwa i Kwiaciarstwa, Oddział Pszczelarstwa, Pszczelarnicze Towarzystwo Naukowe, Puławy*, 2004.

11. *Madejczyk M., Baralkiewicz D.*: Characterisation of honey from different areas of Poland by their physico-chemical parameters and trace elements. *Proceedings of ECOpole*, 2008; 1: 59-63. – 12. *Popek S.*: Studium identyfikacji miodów odmianowych i metodologii oceny właściwości fizykochemicznych determinujących ich jakość. Praca habilitacyjna, AR, Kraków, 2001. – 13. *Al-Mamary M., Al-Meeri A., Al-Habibi M.*: Antioxidant activities and Total phenolic of different types of honey. *Nutritional Research*, 2002; 22: 1041-1047. – 14. *Beretta G., Granata P., Ferraro M., Orioli M., Maffei Faciano R.*: Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometrics. *Anal. Chem. Acta*, 2005; 533: 185-191. – 15. *Zujko M.E., Witkowska A.M., Lapińska A.*: Właściwości antyoksydacyjne miodów pszczelich. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2005; 38(1): 7-11. – 16. *Nagai I., Reiji I., Norio K., Nobutaka S., Toshio N.*: Characterization of honey from different floral sources. Its functional properties and effects of honey species on storage of meat. *Food Chemistry*, 2006; 97: 256-262.

Adres: 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159c.