

BARTOSZ KRUSZEWSKI, ALEKSANDRA JEDLIŃSKA, MICHAŁ ANTCZAK,  
EDYTA LIPIŃSKA, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

## NOWA METODA OTRZYMYWANIA PROSZKÓW MIODOWYCH ORAZ OCENA ICH AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

### Streszczenie

Celem pracy była ocena możliwości uzyskania proszków miodowych metodą suszenia rozpyłowego roztworów pofermentacyjnych miodu gryczanego o różnej zawartości ekstraktu ogólnego. Założeniem było uzyskanie proszków miodowych o właściwościach biologicznych zbliżonych do właściwości materiału wyjściowego.

Sporządzono brzeczkę miodową, którą poddano fermentacji. Roztwory o zadanym ekstrakcie ogólnym po dodaniu nośnika poddano suszeniu rozpyłowemu. W miodzie, roztworach pofermentacyjnych oraz w proszkach miodowych oznaczono liczbę diastazową, zawartość HMF, pH, kwasowość ogólną oraz ogólną zawartość polifenoli.

Stwierdzono, że analizowany miód gryczany charakteryzował się dobrą jakością. Zawartość polifenoli wynosiła 40,86 mg kwasu galusowego/100 g. Roztwory pofermentacyjne cechowały się wysokim pH, brakiem obecności HMF i prawie dwukrotną zawartością polifenoli w porównaniu z miodem. Uzyskano proszki, w których około 50 % suchej substancji stanowiły składniki miodu. Charakteryzowały się one dużą zawartością polifenoli (36,62 - 51,30 mg kwasu galusowego/100 g miodu) oraz poziomem HMF zgodnym ze standardem Codex Alimentarius lub w niewielkim stopniu przekraczającym ten limit. Otrzymane proszki nie utraciły aktywności enzymatycznej (liczba diastazowa około 5,0).

**Słowa kluczowe:** miód, fermentacja nastawu, suszenie rozpyłowe, proszki miodowe, polifenole, hydroksymetylofurfural, liczba diastazowa

### Wprowadzenie

Parametry, jakie powinien wykazywać miód pszczeli, określone zostały na szczeblu międzynarodowym w Kodeksie Żywnościowym [3], na szczeblu europejskim – w dyrektywie 2001/110/EC [4] oraz polskimi aktami prawa żywnościowego w rozporządzeniach Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [18, 19]. Z dniem 1 stycznia 2003 roku

---

*Mgr inż. B. Kruszewski, mgr inż. M. Antczak, dr inż. E. Lipińska, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Żywności, mgr inż. A. Jedlińska, prof. dr hab. D. Witrowa-Rajchert, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa. Kontakt: bartosz\_kruszewski@sggw.pl*

przestała obowiązywać Polska Norma dotycząca miodu pszczelego [16]. Jednak w wielu punktach była ona bardziej restrykcyjna od unijnej.

Miód gryczany należy do grupy miodów nektarowych. Jest uznawany za jeden z najbardziej wartościowych rodzajów miodu pod względem odżywczym [8]. Charakteryzuje się ciemnobrązową barwą, ostrym, „drapiącym” i słodkim smakiem oraz bardzo intensywnym zapachem kwiatów gryki. W jego składzie chemicznym występuje dużo fruktozy w stosunku do glukozy (F/G około 1,8), a także znaczne ilości magnezu, żelaza i innych pierwiastków. Odznacza się znaczną kwasowością i wyjątkowo dużą zawartością białka. Jako miód letni bogaty jest w liczne enzymy, olejki eteryczne i flawonoidy. Badania przeprowadzone w Oddziale Pszczelnictwa Instytutu Ogrodnictwa w Puławach [20] wskazują, że nawet po roku przechowywania tego produktu w temperaturze pokojowej aktywność diastazy kształtuje się znacznie powyżej normy. Jedną z niepożądanych substancji w miodach, wpływającą szkodliwie na organizm człowieka jest 5-hydroksymetylofurfural (HMF).

Polska należy do europejskiej czołówki producentów miodu – ponad 23 tysiące ton w 2011 roku (17,2 tys. ton w 2012). Tylko 1 % wyprodukowanego w Polsce miodu zużywa przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny i spożywczy, w tym fermentacyjny [17]. Powodem, dla którego wykorzystanie miodu jako surowca w przemyśle spożywczym jest bardzo małe, są jego właściwości fizykochemiczne. Szczególnie związane jest to z jego wysoką gęstością i lepkością, utrudniającą dozowanie oraz z koniecznością upłynniania po krystalizacji. Dobrym rozwiązaniem problemu może być miód w proszku. Może on być swobodnie mieszany z innymi surowcami, a ponadto wchodzić w skład suplementów diety, przekąsek, batonów czy stanowić środek słodzący w produktach dietetycznych [22]. Jednak duża zawartość glukozy i fruktozy (około 74 % świeżej masy), które charakteryzują się niską temperaturą przemiany szklistej, uniemożliwia otrzymanie produktu w postaci sypkiego proszku. Trudno jest uzyskać informacje na temat rozwiązań technologicznych suszenia miodów. Prace poświęcone temu zagadnieniu pojawiają się niezwykle rzadko. Co więcej, większość wyników badań objęta jest ochroną patentową. Patenty dotyczą głównie aspektów suszenia rozpyłowego – zastosowanych mieszanin nośników, parametrów procesu, początkowych stężeń roztworów oraz rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń [9]. Miód w proszku próbowano otrzymywać metodą suszenia rozpyłowego, tunelowego, próżniowego, bębnowego, mikrofalowego i liofilizacyjnego [7, 21, 22, 29]. Najczęściej stosowaną metodą jest suszenie rozpyłowe. Temperaturę przemiany szklistej podwyższano dotychczas poprzez dodatek wysokocząsteczkowych substancji nośnikowych lub obniżenie temperatury suszenia [9].

Innym, nowym sposobem umożliwienia suszenia miodu proponowanym w niniejszej publikacji, jest redukcja zawartości cukrów poprzez poddanie go fermentacji alkoholowej do zadanej zawartości ekstraktu ogólnego. Jednakże fermentacja miodu po-

woduje pewne zmiany w składzie substancji biologicznie aktywnych i zniekształca wrażenia sensoryczne (smak, zapach). Z drugiej strony, oprócz zmniejszenia zawartości cukrów podczas fermentacji powstaje alkohol, który dodatkowo poprawia zdolność miodu do suszenia rozpyłowego, odparowując całkowicie podczas tego procesu.

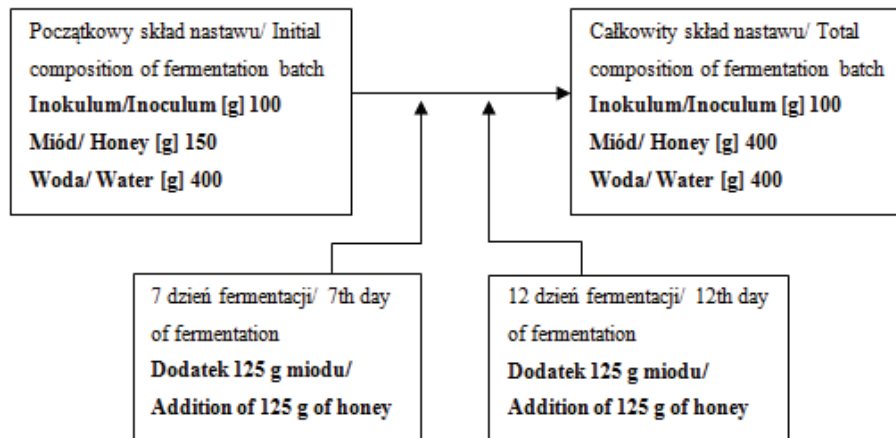
Celem pracy była ocena możliwości uzyskania proszków miodowych metodą suszenia rozpyłowego roztworów pofermentacyjnych miodu gryczanego. Założono otrzymanie proszków miodowych o właściwościach biologicznych zbliżonych do właściwości materiału wyjściowego.

### **Materiał i metody badań**

Podstawowy materiał do badań stanowił miód gryczany, pochodzący z niewielkiej pasieki w Supraślu (10 rodzin pszczelich), której produkcja zaspokaja głównie własne potrzeby producenta. Miód z pasieki o masie 10 kg, stanowiący mieszaninę równych części miodu pozyskanego od każdej pszczelej rodziny, został pobrany w sierpniu 2011 roku do jednego sterylne go pojemnika. Do czasu pobrania próbek miód przechowywano w chłodni w temp.  $7 \pm 1$  °C i wilgotności względnej powietrza 70 %, bez dostępu światła. W celu poddania fermentacji i dalszego przetworzenia, pobrano osiem próbek miodu z kilku miejsc pojemnika po uprzednim upłynnieniu, przy ciągłym mieszaniu w temp. około 30 °C.

Fermentację rozcieńczanych miodów prowadzono przy użyciu szczepu drożdży *Saccharomyces cerevisiae* nr 33, pochodzącego z Kolekcji Czystych Kultur Zakładu Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie. „Matki drożdżowe” namnażano na podłożu przygotowanym z miodu rozcieńczonego wodą 1 : 2. Hodowlę inokulum prowadzono w wstrząsarce laboratoryjnej Bühler SM 30C Control (Niemcy) przy 200 rpm w temp. 28 °C przez 48 h. Proces fermentacji każdego nastawu rozpoczynano od dodatku inokulum do przygotowanych wodnych roztworów miodu. Nastawy przygotowywano, rozcieńczając miód wodą do uzyskania 30-procentowego ekstraktu i szczepiono je inokulum w ilości 10 % (v/v). Miód dodawano w czasie fermentacji w trzech porcjach – pierwsza na etapie tworzenia nastawu, następnie kolejne po 7 i 12 dniach od zadania kultury starterowej. Skład przygotowywanych roztworów fermentacyjnych przedstawiono na rys. 1.

Przygotowano równolegle 8 identycznych nastawów, a ich fermentacja w temp. 28 °C trwała maksymalnie 48 dni. W czasie fermentacji dokonywano oznaczenia ekstraktu pozornego metodą refraktometryczną (przed i po dodatku każdej porcji miodu) oraz ubytku masy nastawów (próby ważono w regularnych odstępach czasu co 24 h).



Rys. 1. Etapy dodawania miodu w czasie fermentacji.

Fig. 1. Stages of adding honey during fermentation.

Po osiągnięciu określonej zawartości suchej substancji (odpowiednio: 30, 27, 24 %) dwie wybrane próby rozcieńczano do 20 %, dodawano nośnik do zawartości suchej substancji 33 % i każdą suszono rozpyłowo w dwóch powtórzeniach. Nośnik stanowiły: guma arabska instant („Nexira food”, Francja) i skrobia tapiokowa typu OSA (Niemcy) w stosunku wagowym 2 : 1. Skład roztworów poddawanych suszeniu był następujący: 300 g 20-procentowego roztworu pofermentacyjnego miodu, 60 g nośnika. Mieszaniny homogenizowano przy użyciu homogenizatora MPW-120 (Polska) przez 5 min, przy 15000 obr./min. Podczas suszenia rozpyłowego w suszarce laboratoryjnej Büchi Mini Spray Dryer B-290 (Szwajcaria) na stałym poziomie utrzymywano następujące parametry: temp. powietrza wlotowego – 180 °C, strumień podawania surowca –  $5,55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$ , strumień rozpylanego surowca –  $230,77 \text{ cm}^3/\text{s}$ , przepływ powietrza –  $9,72 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Po suszeniu oddzielnie zbierano proszki z komory i odbieralnika.

W miodzie, roztworach pofermentacyjnych oraz w otrzymanych proszkach oznaczano wg PN-88/A-77626 [16]: zawartość wody, liczbę diastazową, zawartość HMF, pH, kwasowość ogólną. Analizę ogólnej zawartości polifenoli wykonano metodą z odczynnikiem Folina-Ciocalteu’a przy maksimum absorbancji wyznaczonej przy długości fali  $\lambda = 735 \text{ nm}$ , w spektrofotometrze Helios Omega firmy Thermo Scientific. Całkowitą zawartość polifenoli wyrażano w przeliczeniu na kwas galusowy, dlatego też z jego użyciem wykonano krzywą wzorcową w zakresie stężeń 0 -  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$  [11]. Oznaczenia analityczne wykonywano w czterech powtórzeniach z każdej próby. Należy pamiętać, że wykonane analizy chemiczne materiału badanego odnoszą się szczególnie do dnia ich wykonania i ewentualnie krótkiego okresu po analizach [24].

Otrzymane wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu Statgraphics 15.1, wykonując jednoczynnikową analizę wariancji, a do szacowania istotności różnic między wartościami średnimi zastosowano test Tukeya HSD na poziomie istotności  $p = 0,05$ .

### Wyniki i dyskusja

Doniesienia naukowe o suszeniu miodu traktują tylko o właściwościach fizycznych pozyskiwanych proszków miodowych, natomiast aspekt wartości odżywczej jest pomijany. Dlatego wyniki badań odniesiono jedynie do miodu gryczanego, stanowiącego surowiec wyjściowy.

Miód gryczany charakteryzował się dobrą jakością i odpowiadał wymaganiom określonym w odpowiednich normach (tab. 1).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne miodu gryczanego ( $\bar{x} \pm s / SD$ ).

Table 1. Physicochemical properties of buckwheat honey ( $\bar{x} \pm s / SD$ ).

Liczba diastazowa Diastase number	HMF [mg/100 g]	pH	Kwasowość ogólna Total acidity [ml 1M NaOH/100 g]	Zawartość wody Water content [%]	Polifenole Polyphenols [mg/100 g]
50,0	0,42 ± 0,08	3,81 ± 0,04	5,0 ± 0,1	17,3 ± 0,1	40,86 ± 0,73

Objaśnienie: / Explanatory note:

$\bar{x} \pm s / SD$  – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation.

Liczba diastazowa, czyli aktywność głównie alfa-amylazy w miodzie wynosiła 50,0 (zakres normy 41,6 - 73,8), co świadczy o tym, że miód nie został przegrzany oraz o braku ewentualnego zafałszowania syropem cukrowym.

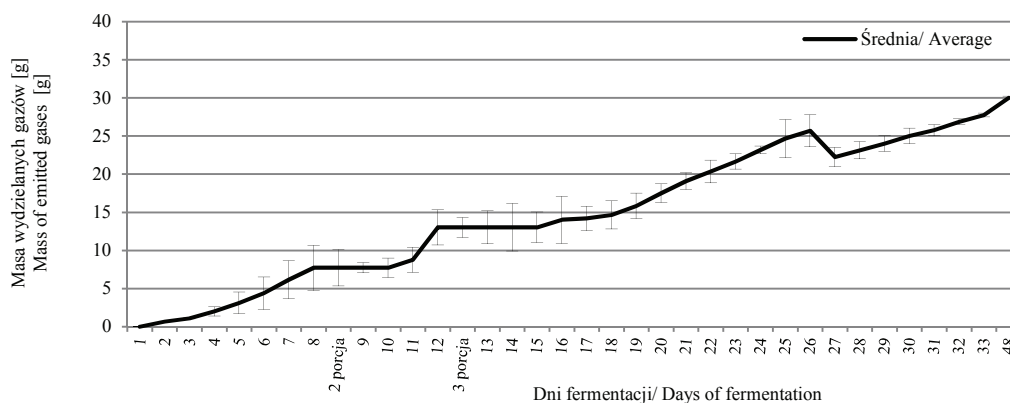
W badanym miodzie pH osiągnęło wartość 3,81, a więc dolną granicę prawidłowego zakresu. Natomiast kwasowość oznaczona za pomocą miareczkowania potencjometrycznego do pH 8,3 wyniosła 5 ml 1M NaOH/ 100 g miodu, czyli 50 mval/kg. Wynik ten jest bardzo zbliżony do wartości średniej polskich miodów gryczanych, uzyskanej przez Oddział Pszczelnictwa Instytutu Sadownictwa i Kwiaciarnictwa w Puławach [20] oraz wyników badań Majewskiej [12, 14]. Wysoka kwasowość miodu uniemożliwia jego długie przechowywanie oraz przyspiesza powstawanie hydroksymetylofurfuralu (HMF) [5].

W świeżym miodzie HMF nie występuje wcale lub jest go mało. Oznaczona zawartość wynosiła 0,42 mg/100 g (limit  $\leq 3$  mg/100 g). Tak mała zawartość HMF świadczy o prawidłowym pozyskiwaniu i przechowywaniu miodu [12, 13].

Na podstawie refraktometrycznego współczynnika załamania światła określono zawartość wody w badanym miodzie, która wynosiła 17,3 %, co można uznać za wynik prawidłowy. Dozwolona maksymalna wartość wynosi 20 %.

Średnia zawartość polifenoli ogółem wynosiła 40,86 mg kwasu galusowego w 100 g miodu. Meda i wsp. [15] oznaczyli od 32,49 do 93,66 mg kwasu galusowego w 100 g miodów nektarowych, przy czym najwyższe wartości dotyczyły miodów gryczanych. Potwierdzają to również Gheldof i Engeseth [6], którzy wykazali średnią zawartość polifenoli ogółem w miodach gryczanych na poziomie 79,5 mg w 100 g. Można więc stwierdzić, że badany gatunek miodu charakteryzował się małą zawartością polifenoli. Nie musi to jednak oznaczać, że aktywność przeciwutleniająca miodu była mała, gdyż oprócz polifenoli duży wpływ na nią mają peptydy, kwasy organiczne, enzymy, produkty reakcji Maillarda, takie jak melanoidyny oraz inne związki [1, 10].

Na podstawie wagowej zmiany masy fermentowanych miodów określano łączną ilość wydzielanego dwutlenku węgla, pary wodnej i lotnych metabolitów [2]. Monitoring tych zmian przedstawiono na rys. 2. W czasie całego przebiegu fermentacji zaobserwowano ciągłe zwiększanie się masy wydzielanych gazów. Tylko w 27. dniu nastąpił niewielki ubytek ich masy, co mogło być spowodowane rozszczelnieniem korka lub nadmiernym mieszaniem roztworu.

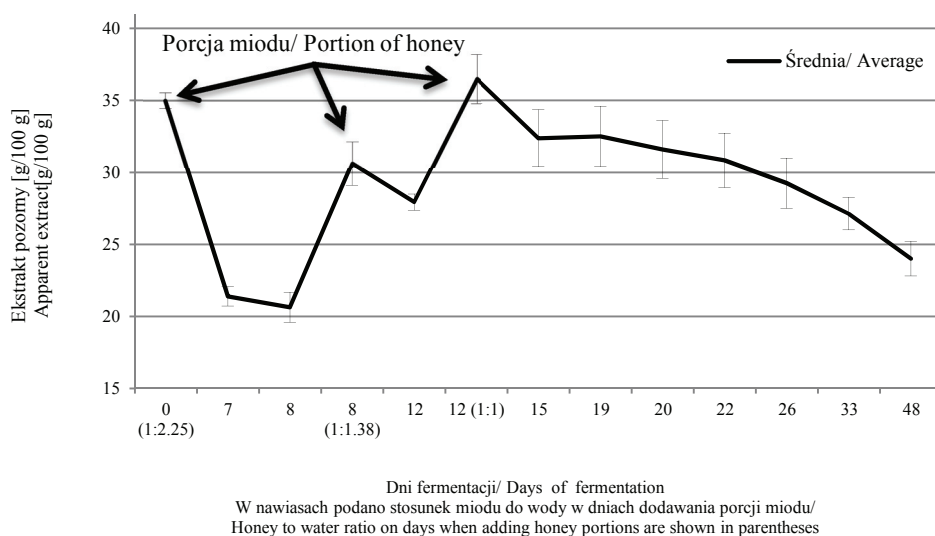


Rys. 2. Ubytek masy nastawów miodowych w czasie fermentacji.

Fig. 2. Weight loss of honey batches during fermentation.

Zmiany ekstraktu w nastawie w czasie fermentacji przedstawiono na rys. 3. Największy ubytek zawartości suchej substancji z 35 do 21,4 g/100 g zaobserwowano pomiędzy 1. a 7. dniem fermentacji. Świadczy to o przebiegu fermentacji burzliwej. Po każdym dodatku kolejnych porcji miodu do nastawów zmniejszanie zawartości suchej substancji nie było już tak szybkie. Spowodowane jest to obniżeniem liczby aktywnych

komórek drożdży, z uwagi na brak suplementacji podłoża. Dodatkowo, Wzorek i Pogorzelski [28] sugerują, że fermentacja w środowisku o dużej zawartości cukru może być zakłócona, ze względu na niezbyt korzystne wysokie ciśnienie osmotyczne. W celu poprawy procesu fermentacji sugerowane jest dodawanie miodu w dwóch, a nie w trzech porcjach oraz suplementacja podłoża i zachowanie prawidłowego bilansu C : N : P.



Rys. 3. Zmiany zawartości suchej substancji rozpuszczalnej w wodzie w nastawie w czasie fermentacji.  
Fig. 3. Changes in content of water soluble dry matter in batch during fermentation.

Roztwory pofermentacyjne miodu gryczanego przed przygotowaniem do suszenia rozpyłowego zbadano pod względem składu i właściwości. Metody podane w PN-88/A-77626 [16] odpowiednio zaadaptowano, aby porównać uzyskane wyniki z wartościami miodu wyjściowego.

Można stwierdzić, że postępujący proces fermentacji wpłynął na obniżenie pH i wzrost kwasowości ogólnej (tab. 2). Różnica pH między roztworem 30- a 27-procentowym była znacznie mniejsza (0,06) niż między 27- a 24-procentowym (0,17). Przyczyną takiej różnicy była ściśle związana z czasem trwania fermentacji. Roztwór o stężeniu 27 % suchej substancji otrzymano w 33. dniu fermentacji, podczas gdy roztwór 24-procentowy – w 48. dniu. Korelacja między pH a kwasowością ogólną była bardzo duża –  $r = 0,99$ .

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne roztworów pofermentacyjnych ( $\bar{x} \pm s / SD$ ).Table 2. Physicochemical properties of post-fermentation solutions ( $\bar{x} \pm s / SD$ ).

Zawartość ekstraktu Extract content [%]	Liczba diastazowa Diastase number	pH	Kwasowość ogólna Total acidity [ml 1M NaOH/100 g]	Polifenole Polyphenols [mg/100 cm <sup>3</sup> ]	HMF [mg/100 g]
30	38,5 <sup>a</sup>	3,27 <sup>a</sup> ± 0,03	34,0 <sup>a</sup> ± 0,8	74,26 <sup>a</sup> ± 1,39	*
27	50,0 <sup>b</sup>	3,21 <sup>a</sup> ± 0,03	38,0 <sup>a</sup> ± 0,9	77,16 <sup>a</sup> ± 1,05	*
24	poza górną skalą beyond upper limit	3,04 <sup>a</sup> ± 0,02	56,0 <sup>b</sup> ± 1,1	87,49 <sup>b</sup> ± 1,44	*

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm s / SD$  – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 4

\*nie wykryto/ not detected; wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) / mean values in columns and denoted by different letters are statistically significantly different at ( $p < 0.05$ ).

Liczba diastazowa oraz zawartość polifenoli w badanych roztworach zwiększały się wraz z malejącą zawartością ekstraktu. Jest to skutek postępującego procesu fermentacji – nagromadzenia enzymów w roztworze przy jednoczesnym wyczerpaniu się substratów, a także syntezy produktów innych szlaków metabolicznych niż fermentacja alkoholowa. Stwierdzono prawie dwukrotny wzrost stężenia polifenoli w roztworach w porównaniu z miodem. Podobne wyniki uzyskali Wantusiak i wsp. [26], którzy badali właściwości przeciwutleniające miodów pszczelich i miodów pitnych. Wykazali, że całkowity potencjał antyoksydacyjny (CPA) miodu i fermentowanych produktów miodowych zależał głównie od stężenia polifenoli. Natomiast CPA miodów pitnych było tym większe, im większa była proporcja miodu w stosunku do wody.

W żadnym z trzech analizowanych roztworów pofermentacyjnych (24, 27, 30 %) nie wykryto HMF. Podczas fermentacji nie powinny zachodzić żadne procesy syntezy tego związku. Natomiast ilość HMF wniesiona wraz z miodem została bardzo rozcieńczona – poniżej progu oznaczalności zastosowanej metody.

Otrzymano proszki tylko z dwóch roztworów pofermentacyjnych – 30- i 27-procentowego. Zrezygnowano z suszenia roztworów o 24-procentowym ekstrakcie pozornym (oblepanie wnętrza suszarki). Przyczyną zakłócenia procesu suszenia było za duże stężenie ubocznych metabolitów procesu fermentacji [2]. Znając zawartość suchej substancji miodu w proszkach (średnio  $48,29 \pm 0,24$  %), przeliczano uzyskane wyniki na masę świeżego miodu obecnego w proszkach (tab. 3).



Proces suszenia roztworów pofermentacyjnych o stężeniu 30 i 27 % spowodował obniżenie kwasowości ogólnej odpowiednio o 27 i 34 %. Spowodowane to zostało odparowaniem tej części zakwaszającej roztworu, która stanowiła frakcję najbardziej lotną. Potwierdzeniem tego zjawiska jest podwyższone pH proszków. Zarówno pod względem kwasowości ogólnej, jak i pH nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic ( $p = 0,05$ ) pomiędzy proszkami z odbieralnika i komory oraz proszkami uzyskanymi z roztworów o różnym stężeniu.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne proszków miodowych, wyrażane na 100 g miodu ( $\bar{x} \pm s / SD$ ).  
Table 3. Physicochemical properties of honey powders expressed per 100 g of honey ( $\bar{x} \pm s / SD$ ).

Proszek Powder	pH	Kwasowość ogólna Total acidity [ml 1M NaOH/100 g]	Polifenole Polyphenols [mg/100 g]	Liczba diastazowa Diastase number	HMF [mg/100 g]
o30	3,88 <sup>a</sup> ± 0,02	24,8 <sup>a</sup> ± 0,3	36,62 <sup>a</sup> ± 0,61	2,5 <sup>a</sup>	4,64 <sup>a</sup>
k30	3,89 <sup>a</sup> ± 0,02	24,7 <sup>a</sup> ± 0,4	51,30 <sup>c</sup> ± 0,88	5,0 <sup>b</sup>	4,52 <sup>a</sup>
o27	3,86 <sup>a</sup> ± 0,02	25,0 <sup>a</sup> ± 0,3	40,03 <sup>b</sup> ± 0,74	5,0 <sup>b</sup>	3,40 <sup>b</sup>
k27	3,83 <sup>a</sup> ± 0,02	25,4 <sup>a</sup> ± 0,4	43,58 <sup>b</sup> ± 0,75	6,5 <sup>c</sup>	3,21 <sup>b</sup>

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm s / SD$  – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;  $n = 4$ ;  
o – odbieralnik / receptacle; k – komora / chamber; 30, 27 – stężenia roztworów / concentration of solutions; wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) / mean values in columns and denoted by different letters are statistically significantly different at ( $p < 0.05$ ).

Pod względem liczby diastazowej uzyskanych proszków można zauważyć znaczące zmniejszenie jej wartości do zakresu 2,5 do 6,5. Samborska [23] wskazuje przyczyny inaktywacji enzymów w czasie suszenia rozpyłowego. Obniżenie liczby diastazowej może być spowodowane nie tyle działaniem podwyższonej temperatury (180 °C), co zbyt mocnym wysuszeniem roztworów, tzn. usunięciem nie tylko wody wolnej, ale także wody strukturalnej, odpowiedzialnej za utrzymanie natywnej struktury. Niekorzystnym czynnikiem jest również działanie naprężeń ścinających podczas procesu rozpylania. Zbyt duża intensywność naprężeń niszczy struktury cząsteczek. Innymi słowy wielkość liczby diastazowej może być swoistym markerem poprawności ustawienia parametrów suszenia miodu. Liczba diastazowa pozyskanych w doświadczeniu proszków wskazuje więc na potrzebę regulacji zastosowanych parametrów procesu suszenia. Otrzymane proszki mają aktywność enzymatyczną i w zależności od

potrzeb, może być to niepożądane lub dodatkowo przemawiać za ich zastosowaniem. Proszki pobrane z komory, niezależnie od stężenia użytych roztworów, wykazywały statystycznie istotnie większą liczbę diastazową niż te z odbieralnika.

Kolejną pozytywną właściwością proszków miodowych była duża zawartość polifenoli. Obserwowano ich redukcję o około 30 % w stosunku do zawartości w roztworach, ale pomimo strat stężenie w proszkach było na poziomie równym lub nawet wyższym niż w miodzie gryczanym. Wintersteen i wsp. [27] ogrzewali w wysokiej temperaturze gryczane miody pitne i zauważyli brak zmian lub nawet wzrost stężenia polifenoli. Zawartość polifenoli w proszkach różniła się znacząco tylko w przypadku, gdy użyto roztworu o 30-procentowym ekstrakcie. Pomimo zetknięcia się z gorącym powietrzem, aktywność przeciwutleniająca proszków może być wysoka nie tylko przez wzgląd na zawartość polifenoli, ale także na obecność innych substancji przejawiających takie zdolności. Turkmen i wsp. [25] dowiedli, że działanie podwyższonej temperatury na miód spowodowało przebieg procesów syntezy substancji o właściwościach przeciwutleniających, głównie w reakcjach Maillarda, które zwiększyły jego aktywność przeciwutleniającą.

Średnie zawartości HMF w proszkach otrzymanych z roztworów 30- i 27-procentowego różniły się od siebie statystycznie istotnie ( $p = 0,05$ ). Dopuszczalne stężenie HMF w miodzie według standardu Codex Alimentarius [3] wynosi 4 mg/100 g. Proszki otrzymane z 30-procentowego roztworu przekraczały tę normę. Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic ( $p = 0,05$ ) stężenia HMF w proszkach pobranych z odbieralnika i komory suszarki.

W przedstawionej pracy zaproponowano nową metodę otrzymywania proszków miodowych o zmniejszonej zawartości cukrów prostych oraz określono właściwości fizykochemiczne i biologiczne materiału badawczego na każdym etapie postępowania. Ogólnie można stwierdzić, że jest to metoda obiecująca, ale wymagająca dalszych badań i udoskonaleń. Parametry procesu fermentacji alkoholowej nastawów miodowych należy ściśle kontrolować, w celu monitorowania zawartości substancji stanowiących źródło węgla, azotu i fosforu dla stosowanych kultur drożdży – w celu zapewnienia optymalnych warunków ich metabolizmu. Należy również zwracać uwagę, aby stężenia związków utrudniających proces suszenia, jak na przykład glicerol, były jak najmniejsze. Zmian wymagają także parametry suszenia rozpyłowego roztworów pofermentacyjnych, aby poprawić jakość otrzymywanych proszków. Wpływ procesu suszenia na aktywność biologiczną miodu, ocenianą na podstawie zawartości polifenoli, był porównywalny z wynikami uzyskiwanymi podczas suszenia innych surowców. Jednakże, aby w pełni dokonać takiej oceny, należałoby zbadać zmiany zawartości innych substancji, takich jak: witaminy, poszczególne cukry czy aminokwasy oraz prześledzić zmiany aktywności przeciwutleniającej.

## Wnioski

1. Proponowana procedura fermentacji i suszenia pozwala na otrzymanie proszków miodowych dobrej jakości i o 50-procentowej zawartości suchej substancji pochodzącej z miodu.
2. Proces fermentacji alkoholowej zmniejszył poziom cukrów prostych do wartości umożliwiających wysuszenie miodu, przy ograniczonym dodatku wysokocząsteczkowego nośnika.
3. Proszki miodowe charakteryzowały się większą kwasowością i zawartością polifenoli niż miód użyty do ich wytworzenia.
4. Suszenie rozpyłowe znacząco zmniejszyło aktywność enzymatyczną roztworów miodowych, ale całkowicie ich jej nie pozbawiło.
5. Ze względu na wysoką zawartość HMF w otrzymanych proszkach, należy zoptymalizować parametry suszenia roztworów miodu w celu zminimalizowania procesu jego powstawania.

## Literatura

- [1] Al-Mamary M., Al-Meeri A., Al-Habori M.: Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutr. Res.*, 2002, **22**, 1041-1047.
- [2] Bonin S., Ślusarska M.: Wpływ dodatku soli magnezu i wapnia do wysokocukrowych nastawów na proces fermentacji winiarskiej i przyrost biomasy drożdży. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **4 (53)**, 109-119.
- [3] Codex Stan 12-1981 FAO/WHO. Norme codex pour le miel, 1981, **12**, 39-55.
- [4] Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey. *Official J. Eur. Com.*, 2001, L10: 47-52.
- [5] Fallico B., Zappala M., Arena E., Verzera A.: Methods for the determination of HMF in honey – a comparison. *Food Control*, 2005, **16**, 273-277.
- [6] Gheldof N., Engeseth N.J.: Antioxidant capacity of honeys from various floral sources based on the determination of oxygen radical absorbance capacity and inhibition of in vitro lipoprotein oxidation in human serum samples. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 3050-3055.
- [7] Hebbar H.U., Rastogi N.K., Subramanian R.: Properties of dried and intermediate moisture honey products a review. *Int. J. Food Prop.*, 2008, **11**, 804-819.
- [8] Hołderna-Kędzia E., Kędzia B.: Badania nad przeciwutleniającymi właściwościami miodu pszczelego. *Acta Agrobot.*, 2006, **59**, 2006, 265-269.
- [9] Jedlińska A., Samborska K., Witrowa-Rajchert D.: Aspekty techniczno-technologiczne suszenia miodu. *NIT.*, 2012, **2 (5)**, 35-43.
- [10] Kruszewski B., Obiedziński M.: Kontrowersyjne produkty reakcji Maillarda w żywności. *ABID*, 2011, **16 (4)**, 37-41.
- [11] Kumazawa S., Tanigucki M., Suzuki Y., Shimura M., Kwon M-S., Nakayama T.: Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 373-377.
- [12] Majewska E., Kowalska J., Jeżewska A.: Charakterystyka jakości miodów wielokwiatowych z różnych regionów Polski. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010, **3**, 391-397.
- [13] Majewska E., Kowalska J., Owerko B.: Fizykochemiczne parametry wybranych miodów gryczanych dostępnych na rynku polskim. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2012, **4**, 1233-1238.

- [14] Majewska E.: Porównanie wybranych właściwości miodów pszczelich jasnych i ciemnych. *Nauka Przyr. Technol.*, 2009, **4 (3)**, 1-9.
- [15] Meda A., Lamien C.E., Romito M., Millogo J., Nacoulma O.G.: Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Faso honeys as well as their radical scavenging activity. *Food Chem.*, 2005, **91**, 571-577.
- [16] PN-88/A-77626. Miód pszczeli.
- [17] Pszczelarstwo i rynek miodu w Polsce. [online]. MRiRW Dostępne w Internecie [14.11.2012]: <http://www.minrol.gov.pl/pol/Ministerstwo/Biuro-Prasowe/Informacje-Prasowe/Pszczelarstwo-i-rynek-miodu>
- [18] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 stycznia 2009 r. w sprawie metod analiz związanych z dokonywaniem oceny miodu. *Dz. U.* 2009. Nr 17, poz. 94.
- [19] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 lutego 2004 r. w sprawie szczególnych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu. *Dz. U.* 2004. Nr 40, poz. 370.
- [20] Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T.: Composition and properties of polish buckwheat honey. *Current advances in buckwheat research. Institute of Pomology and Floriculture, Puławy 1995.*
- [21] Sahu J.K.: The effect of additives on vacuum dried honey powder properties. *Int. J. Food Eng.*, 2008, **4 (8)**, 1356-1367.
- [22] Samborska K., Choromańska A., Witrowa-Rajchert D., Bakier S.: Suszenie rozpyłowe miodu pszczelego z maltodektryną. *PTPS*, 2011, 1, 19-23.
- [23] Samborska K.: Suszenie rozpyłowe enzymów – przyczyny inaktywacji oraz metody i mechanizmy ich stabilizacji. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **6 (73)**, 7-17.
- [24] Socha R., Juszcak L., Pietrzyk S., Gałkowska D., Fortuna T., Witczak T.: Phenolic profile and antioxidant properties of Polish honeys. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2011, **46**, 528-534.
- [25] Turkmen N., Sari F., Poyrazoglu E.S., Velioglu S.Y.: Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chem.*, 2006, **95**, 653-657.
- [26] Wantusiak P.M., Piszcz P., Skwarek M., Głód B.K.: Właściwości antyoksydacyjne miodów wyznaczone metodami chromatograficznymi. *Camera Separatoria*, 2011, **2 (3)**, 297-317.
- [27] Wintersteen C.L., Andrae L.M., Engeseth N.J.: Effect of heat treatment on antioxidant capacity and flavor volatiles of mead. *J. Food Sci.*, 2005, **70**, 119-126.
- [28] Wzorek W., Pogorzelski E.: *Technologia winiarstwa gronowego i owocowego. Sigma-NOT, Warszawa 1998.*
- [29] Zheng-Wei C., Li-Juan S., Wei Ch., Da-Wen S.: Preparation of dry honey by microwave-vacuum drying. *J. Food Eng.*, 2008, **84**, 582-590.

## NOVEL METHOD OF PRODUCING HONEY POWDERS AND ASSESSMENT OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

### S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the possibility of producing honey powders from post-fermentation buckwheat honey solutions containing different amounts of total extract by means of a spray drying method. The purpose was to produce honey powders having the biological properties similar to those of the baseline material.

Aqueous solutions of honey were made and fermented. A medium was added to the solutions containing a preset total extract, which, then, underwent a spray drying process. In the honey, post-fermentation solutions, and honey powders determined were: diastase number, HMF content, pH, total acidity, and content of total polyphenols.

It was found that the buckwheat honey analyzed was characterized by a good quality. The content of polyphenols was 40.86 mg gallic acid/100 g of honey. The post-fermentation solutions were characterized by a high pH value, the absence of HMF, and almost a doubled amount of the polyphenols compared to honey. There were produced powders, in which the honey ingredients constituted ca. 50 % of dry matter. They were characterized by a high content of polyphenols (36.62-51.30 mg gal. acid/100 g of honey) and a HMF content level as per the Codex Alimentarius standard or slightly exceeding this limit. The powders produced did not lose enzymatic activity (diastase number ca. 5.0).

**Key words:** honey, fermentation batch, spray drying, honey powders, polyphenols, hydroxymethylfurfural, diastase number ☒