

MAŁGORZATA DŻUGAN, ANDŻELIKA RUSZEL, MONIKA TOMCZYK

JAKOŚĆ MIODÓW IMPORTOWANYCH DOSTĘPNYCH NA RYNKU PODKARPACKIM

Streszczenie

W ostatnich latach rynek miodów importowanych rozwija się intensywnie, a ze względu na atrakcyjną cenę produkty importowane stanowią konkurencję dla miodów krajowych. W niniejszej pracy przeprowadzono ocenę jakości miodów importowanych dostępnych w lokalnych supermarketach na podstawie parametrów jakości miodu określonych w obowiązujących przepisach. Ponadto zbadano ich właściwości przeciwutleniające w porównaniu z miodami krajowymi. Badaniem objęto miody: akacjowy (3), lipowy (4), gryczany (4), wielokwiatowy (5), spadziowy (4). W zakresie analizowanych parametrów fizykochemicznych odstępstwa od wymagań jakości handlowej miodów obowiązujących w odpowiednich przepisach stwierdzono wyłącznie w odniesieniu do zawartości wody, 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) i liczby diastazowej, odpowiednio w: 15, 35 i 45 % próbek. Zawartość związków polifenolowych była dodatnio skorelowana z aktywnością przeciwutleniającą miodów, mierzoną jako zdolność do redukcji jonów żelaza (*Ferric Reducing Antioxidant Power*), zdolnością neutralizacji rodników DPPH (*Radical Scavenging Activity*) oraz barwą miodu (odpowiednio: $r = 0,847, 0,367$ oraz $0,975$). Badania wskazują, że miody importowane stanowią naturalny środek słodzący o znacznie niższej aktywności biologicznej w porównaniu z miodami produkowanymi na Podkarpaciu, które były przedmiotem wcześniejszych badań.

Słowa kluczowe: miód, import, jakość handlowa, aktywność biologiczna

Wprowadzenie

Miód to produkt o zróżnicowanym składzie chemicznym, który zależy głównie od rodzaju i gatunku rośliny, z jakiej pochodzi, jak również od warunków środowiskowych, klimatu, ingerencji pszczelarza w proces wytwarzania miodu w ulu oraz od sposobu jego pozyskiwania i przechowywania [24]. Właściwości sensoryczne i odżywcze miodu wynikają z dużej zawartości cukrów oraz obecności innych substancji, tj. przeciwutleniaczy, witamin, enzymów, biopierwiastków, czy hormonów pszczelich. Sub-

Dr hab. inż. M. Dżugan, prof. nadzw., mgr inż. A. Ruszel, dr inż. M. Tomczyk, Katedra Chemii i Toksykologii Żywności, Wydz. Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Ćwiklińskiej 1A, 35-601 Rzeszów. Kontakt: mdzugan@ur.edu.pl

stancje te występują w niewielkich stężeniach, ale kształtują aktywność biologiczną miodu i odpowiadają za jego działanie prozdrowotne [10, 24]. Miód wchłania się bezpośrednio przez błonę śluzową żołądka i dostarcza organizmowi energii, odżywiając mięśnie, w szczególności mięsień sercowy. Ze względu na obecność przeciwutleniaczy miód jest środkiem ograniczającym skutki stresu oksydacyjnego [5, 8, 24]. Zróżnicowana odmianowo aktywność antybiotyczna miodu odpowiada za jego zastosowanie w leczeniu infekcji bakteryjnych i grzybiczych [9]. Ponadto różnice w składzie chemicznym miodu, będące wynikiem jego pochodzenia botanicznego, nadają mu specyficzne narządowo właściwości lecznicze [10].

Szerokie spektrum działania prozdrowotnego miodu jest atrybutem miodów wysokiej jakości. W trakcie przechowywania miodu w nieodpowiednich warunkach obniża się aktywność enzymów oraz wzrasta zawartość 5-hydroksymetulo-furfuralu (HMF), powstającego na skutek kwasowej hydrolizy fruktozy [23]. Intensywny wzrost zawartości HMF następuje w trakcie konfekcjonowania i przechowywania miodu, przy czym ważną rolę odgrywa tu czas i temperatura. Krytyczną operacją jest długotrwałe ogrzewanie w procesie dekrystalizacji miodów [23].

Miód pozyskany zgodnie z zasadami sztuki pszczelarskiej zazwyczaj charakteryzuje się dobrą jakością. W aspekcie handlowym pojęcie „jakość miodu” obejmuje właściwości fizykochemiczne produktu określone w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 29 maja 2015 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu [17]. Dla konsumenta ważne jest działanie prozdrowotne miodu, przejawiające się działaniem ochronnym w obecności substancji zagrażających zdrowiu ludzi (zanieczyszczenia chemiczne, skażenia promieniotwórcze i pozostałości leków weterynaryjnych) [15]. Podczas odbierania i konfekcjonowania miodu jego jakość i bezpieczeństwo zależą od właściwego postępowania pszczelarza. W celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności opracowano system HACCP do wdrożenia w procesie pozyskiwania miodu z wyznaczeniem dwóch krytycznych punktów kontroli: sprawdzenie dojrzałości miodu (podwyższona zawartość wody powoduje rozwój mikroorganizmów niebezpiecznych dla zdrowia) oraz wirowania miodu z plastrów (możliwość zanieczyszczenia miodu) [21].

Miód powinien spełniać wymagania sensoryczne pod względem smaku, zapachu barwy oraz konsystencji. Niedopuszczalna jest sztuczna zmiana kwasowości, jak również usuwanie pyłku lub innych specyficznych składników miodu, z wyjątkiem miodu filtrowanego [15, 17]. Kontrola jakości handlowej miodów dostępnych na rynku prowadzona przez wojewódzkie inspektoraty IJHARS wykazuje szereg nieprawidłowości dotyczących spełniania wymagań jakości handlowej, głównie niewłaściwego oznakowania, obniżenia wartości liczby diastazowej, podwyższenia zawartości HMF oraz przekroczenia wartości przewodności elektrycznej właściwej [13].

Wielkość rocznej konsumpcji miodu w głównej mierze warunkuje kultura i tradycja jego spożywania w danej społeczności. Wśród krajów europejskich Polska zaliczana jest do czołówki producentów miodu, w roku 2017 całkowita produkcja miodu wyniosła 15,2 mln ton [20]. Ze względu na niesprzyjające warunki pogodowo-pożytkowe i straty rodzin pszczelich było to o 40 % mniej w stosunku do roku 2016 [20]. Jednak pod względem spożycia na liście krajów wspólnoty Polska plasuje się bardzo daleko. Według GUS w roku 2017 spożycie miodu wynosiło 0,6 kg na osobę na rok. Miód krajowy konkuruje na rynku z miodem importowanym m.in. z Chin, Ukrainy, Argentyny i Meksyku [20]. W zakresie cech sensorycznych produkty te są wątpliwej jakości, sprzedawane po niższych cenach nie wykazują tak korzystnych cech jak miody krajowe [21]. Przedsiębiorcy nie mają obowiązku umieszczania na etykietach dokładnej informacji dotyczącej kraju pochodzenia, jeżeli produkt ten jest mieszanką miodów pochodzących z różnych krajów [4]. W przypadku gdy miód pochodzi z więcej niż jednego państwa członkowskiego UE lub państwa trzeciego, wskazanie to może być zastąpione sformułowaniem: „mieszanka miodów pochodzących z UE”, „mieszanka miodów pochodzących spoza UE” lub „mieszanka miodów pochodzących z UE i nie pochodzących z UE”.

Celem pracy była analiza i ocena jakości importowanych miodów dostępnych na rynku podkarpackim.

Material i metody badań

Material do badań stanowiło 20 próbek miodów importowanych, zakupionych w lokalnych supermarketach w listopadzie 2017 roku, wprowadzonych do obrotu przez 11 różnych producentów, w tym firmy: Huzar, Sądecki Bartnik, Królowa Pszczół, Apis, Pszczelarz Kozacki, Tesco. Miody odmianowe, w tym akacjowy (3), lipowy (4), gryczany (4), wielokwiatowy (5), spadziowy (4) według deklaracji na etykiecie były mieszankami miodów pochodzących z UE i nie pochodzących z UE. Zostały wyprodukowane w latach 2015 - 2017. Do czasu wykonania analiz miody przechowywano w ciemnym miejscu w temp. 20 - 22 °C.

Analiza obejmowała określenie zawartości wody metodą refraktometryczną (RHN1-ATC, refraktometr.eu, Czechy), kwasowości miareczkowej, pH (CP-401, Elmetron, Polska) i przewodności elektrycznej właściwej (CP-401, Elmetron, Polska) metodami opisanymi w rozporządzeniu dotyczącym analiz miodu [16]. Liczbę diastazową oznaczano metodą spektrofotometryczną (Biomate 3, Thermo, USA) z użyciem testu Phadebas Honey Diastase test (© Magle AB Lund, Sweden 2010), zgodnie z załączoną instrukcją. Zawartość cukrów redukujących oznaczano metodą spektrofotometryczną (Biomate 3, Thermo, USA) z wykorzystaniem odczynnika DNS (kwas 3,5-dinitrosalicylowy) według metody podanej przez Azonwade'a i wsp. [1]. Barwę miodu oznaczano spektrofotometrycznie, mierząc absorbancję (Abs) 50-procentowego

(m/v) wodnego roztworu miodu (homogenizowanego i wirowanego przy 14000 rpm przez 5 min) przy długości fali $\lambda = 635$ nm oraz przy użyciu spektrofotometru Biomate 3 (Thermo, USA). Intensywność barwy wyrażoną w skali Pfunda obliczano według Kaškoniene i wsp. [11]. Oznaczanie zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) wykonywano metodą HPLC zgodnie z wytycznymi rozporządzenia MRiRW [16]. Analiza HPLC została wykonana w Laboratorium Biotechnologii Roślin "Aeropolis" z wykorzystaniem chromatografu Gilson (USA), wyposażonego w pompę binarną (Gilson 322), detektor DAD (Gilson 172), termostat kolumnowy (Knauer) oraz auto-sampler z kolektorem frakcji (GX-271 Liquid Handler). Rozdział prowadzono w kolumnie Knauer Eurosphere II RP-18H 100-5 (250 × 4,6 mm) z prekolumną (Gilson) w temp. 35 °C, z fazą ruchomą woda : metanol (90 : 10, v/v), przepływ izokratyczny wynosił 1 ml/min, czas analizy – 15 min, objętość nastrzyku – 20 μ l, detekcja odbywała się przy długości fali $\lambda = 285$ nm. Kalibrację metody wykonano dla wzorca HMF (Sigma, USA) w przedziale 0,25 ÷ 6 μ g ($y = 5123,8x$, $R^2 = 0,9989$). Analizy prowadzono w dwóch powtórzeniach.

Oznaczanie całkowitej zawartości polifenoli (TPC) wykonywano na podstawie barwnej reakcji polifenoli z odczynnikiem Folina-Ciocalteu, mierząc absorbancję powstałego kompleksu przy długości fali $\lambda = 735$ nm. Całkowitą zawartość polifenoli wyrażano w przeliczeniu na kwas galusowy, dla którego wykonano krzywą wzorcową w zakresie stężeń 0 ÷ 100 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [28].

Aktywność przeciwutleniającą miodów mierzoną jako zdolność do redukcji jonów żelaza Fe^{3+} (FRAP) wyznaczano w reakcji Fe-TPTZ z rozcieńczoną próbką miodu (0,1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Po 10 min inkubacji w temp. 37 °C mierzono absorbancję przy długości fali $\lambda = 593$ nm [27]. Do kalibracji zastosowano 1 mM roztworu Troloksu.

Oznaczanie aktywności przeciwutleniającej wykonywano również wobec rodnika DPPH^* [27]. Do próbek właściwych dodawano roztwór rodnika DPPH^* , i po 30 min mierzono absorbancję (A) przy długości fali $\lambda = 517$ nm względem próby kontrolnej (A_0). Procent inhibicji [% A] rodników DPPH^* obliczano z równania:

$$[\% A] = (A_0 - A) / A_0 \cdot 100 \%$$

Ze względu na różną liczbę analizowanych grup miodów oraz brak homogeniczności wariacji do oceny istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi zastosowano test nieparametryczny Kruskala-Wallisa z testem post hoc Tukeya (dla nierównych n). Współczynnik korelacji Spearmana między aktywnością przeciwutleniającą a zawartością polifenoli obliczano w programie Statistica 13,0.

Wyniki i dyskusja

Ocenę jakości handlowej analizowanych miodów przeprowadzono na podstawie oznaczonych parametrów fizykochemicznych (tab. 1). Zawartość wody w przebada-

nych próbkach miodów kształtowała się w granicach $16,7 \div 20,6$ %. W przypadku większości badanych miodów parametr mieścił się w granicach dopuszczonych w obowiązujących regulacjach prawnych (nie więcej niż 20 %, z wyjątkiem miodu wrzosowego – do 23 %). Pojedyncze próbki miodów gryczanych, lipowych oraz wielokwiatowych (łącznie 15 %) przekraczały wartości określone przez rozporządzenie [17], jednak były to przekroczenia statystycznie nieistotne. Podwyższona zawartość wody może być spowodowana niekorzystnymi warunkami atmosferycznymi panującymi podczas pozyskiwania miodu przez pszczoły z nektaru i/lub spadzi bądź zbyt wczesnym odbieraniem miodu z ula [24].

Kwasowość czynna badanych miodów wynosiła $3,75 \div 4,68$. Najniższe pH zanotowano w przypadku miodów gryczanych (średnio 3,87), najwyższe zaś – w spadziowych (4,50). Wyższe wartości pH, jakimi charakteryzują się miody spadziowe i nektarowo-spadziowe, tłumaczy się większą zawartością związków mineralnych [15]. Wyniki kwasowości miareczkowej badanych miodów nie przekraczały dopuszczalnej wartości $50 \text{ mval} \cdot \text{kg}^{-1}$. Najwyższą kwasowość wykazano w miodach spadziowych, kolejno w: gryczanych, wielokwiatowych i lipowych, najniższą – w akacjowych. Uzyskane wyniki są zgodne z innymi wynikami badań miodów krajowych [7, 9, 14].

Przewodność elektryczna właściwa badanych miodów kształtowała się w zakresie od $0,23$ (lipowy) do $1,99 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (spadziowy). Wartości te mieściły się w limitach obowiązujących dla miodów nektarowych ($0,2 \div 0,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) i spadziowych (powyżej $0,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$). Parametr ten umożliwia odróżnienie miodów nektarowych od spadziowych, a przewodność poniżej $0,1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ może świadczyć o zafałszowaniu miodu inwertem [25]. Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie w badaniach miodów krajowych [6, 15].

Zawartość cukrów redukujących w badanych próbkach miodu wahała się średnio w zakresie $65,26 \div 71,25 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ miodu (tab. 1). Większość badanych miodów spełniała wymagania określone w przepisach prawnych, gdyż suma glukozy i fruktozy nie była niższa niż $60 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ produktu. Żak i Wilczyńska [30] w badaniach, w których materiał doświadczalny stanowiły miody filtrowane wielokwiatowe importowane ze Stanów Zjednoczonych, wykazały, że zawartość cukrów redukujących waha się na poziomie $71,05 \div 74,93 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [30]. Borowska i wsp. [3] przeprowadzili analizę zawartości cukrów redukujących w miodach lipowych, gryczanych, wielokwiatowych oraz spadziowych i wykazali ich średnio odpowiednio [$\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ miodu]: 77,7, 72,3, 75,9 i 67,6. Również Majewska i wsp. [14] w miodach nektarowych stwierdzili zawartość cukrów redukujących na podobnym poziomie.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne analizowanych miódów importowanych
 Table 1. Physical-chemical parameters of tested imported honeys

Parametr Parameter	Miód / Honey						Wartość dopuszczalna Limit value *
	akacjowy acacia (n = 3)	lipowy tilia (n = 4)	gryczany buckwheat (n = 4)	wielokwiatowy multifloral (n = 5)	spadziowy honeydew (n = 3)		
Zawartość wody Moisture content [%]	$\bar{x} \pm SD$	18,10 ^a ± 0,80	19,59 ^a ± 0,73	19,11 ^a ± 1,48	18,83 ^a ± 1,13	17,95 ^a ± 0,69	< 20 %
	min - max	17,20 - 18,75	18,95 - 20,50	16,90 - 20,05	17,50 - 20,60	17,55 - 18,75	
pH	$\bar{x} \pm SD$	4,30 ^a ± 0,34	4,26 ^a ± 0,22	3,87 ^b ± 0,09	3,90 ^b ± 0,23	4,45 ^a ± 0,12	-
	min - max	3,99 - 4,65	3,93 - 4,42	3,82 - 4,01	3,75 - 4,30	4,44 - 4,68	
Kwasowość miareczkowa Free acidity [mval·kg ⁻¹]	$\bar{x} \pm SD$	12,00 ^a ± 3,50	13,88 ^a ± 0,75	23,38 ^b ± 1,65	14,90 ^a ± 2,51	32,33 ^c ± 4,91	< 50 mval·kg ⁻¹
	min - max	9,50 - 16,00	13,00 - 14,50	21,50 - 25,50	10,50 - 16,50	29,50 - 38,00	
Przewodność elektryczna właściwa / Electrical con- ductivity [mS·cm ⁻¹]	$\bar{x} \pm SD$	0,35 ^a ± 0,05	0,34 ^a ± 0,12	0,53 ^a ± 0,03	0,75 ^b ± 0,04	1,88 ^c ± 0,16	nektarowe / nectar < 0,8 mS·cm ⁻¹ , spadziowe / honeydew > 0,8 mS·cm ⁻¹
	min - max	0,31 - 0,40	0,23 - 0,46	0,49 - 0,56	0,70 - 0,79	1,70 - 1,99	
Cukry redukujące Reducing sugars [g·100 g ⁻¹]	$\bar{x} \pm SD$	71,25 ^a ± 1,72	65,26 ^b ± 1,95	70,31 ^a ± 1,86	67,27 ^a ± 1,95	66,63 ^a ± 0,62	nektarowe / nectar > 60 g·100g ⁻¹ , spadziowe / honeydew > 45 g·100g ⁻¹
	min - max	69,94 - 73,20	65,22 - 70,43	68,48 - 72,72	65,22 - 70,43	66,19 - 67,34	
Barwa / Colour [mm Pfund]	$\bar{x} \pm SD$	26,29 ^a ± 3,24	38,83 ^a ± 12,46	292,12 ^b ± 20,86	97,67 ^c ± 24,80	288,12 ^b ± 52,58	
	min - max	22,58 - 28,52	30,38 - 57,12	276,24 - 321,18	62,69 - 129,17	227,96 - 325,26	

HMF [mg·kg ⁻¹]	$\bar{x} \pm SD$	21,23 ^a ± 14,74	29,75 ^a ± 15,37	28,96 ^a ± 16,11	54,39 ^a ± 14,29	20,80 ^a ± 12,90	< 40 mg·kg ⁻¹
	min - max	5,82 - 35,20	19,33 - 52,61	6,40 - 44,42	42,56 - 73,92	11,78 - 35,58	
Liczba diastazowa Diastase number [DN]	$\bar{x} \pm SD$	4,70 ^a ± 3,12	5,23 ^a ± 1,86	13,00 ^b ± 2,91	5,04 ^a ± 2,27	14,47 ^b ± 1,90	> 8 DN
	min - max	2,70 - 8,30	4,10 - 8,00	10,30 - 16,70	2,70 - 8,30	12,50 - 16,30	

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie (\bar{x}) ± odchylenia standardowe (SD) oraz wartości minimalne - maksymalne (min - max) / Table shows mean values (\bar{x}) ± standard deviations (SD) as well as minimum - maximum values (min - max); a, b, c – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0,05$ / mean values in rows denoted by different letters differ statistically significantly at $p < 0,05$. *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 29 maja 2015 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu / Regulation by the Minister of Agriculture and Rural Development of 29 May 2015 amending the regulation on specific requirements on commercial quality of honeys.

Wskaźnik barwy badanych próbek miodów w skali Pfunda mieścił się w granicach od 22,28 mm (akacjowy) do 325,26 mm (gryczany). Barwa miodu zależy przede wszystkim od obecności związków karotenoidowych, głównie β -karotenu, chlorofilu i jego pochodnych, flawonoidów oraz antocyjanów. Ponadto barwę miodu kształtują substancje koloidowe zbudowane z białek, biopierwiastków, wody oraz drobin wosku pszczelego [24]. W publikacji Rybak-Chmielewskiej i wsp. [18] dotyczącej kolorymetrycznej metody oznaczania barwy miodu określono wartości charakterystyczne w skali Pfunda dla miodów: akacjowego – $3 \div 40$ mm, lipowego – $8 \div 59$ mm, wielokwiatowego – $8 \div 89$ mm, gryczanego – $94 \div 114$ mm i ze spadzi iglastej – $74 \div 104$ mm. Analizowane miody importowane, oprócz akacjowych, nie mieściły się w skali wyznaczonej przez cytowanych autorów.

Przechowywanie oraz ogrzewanie miodów w trakcie ich upłynnienia również wpływa na jakość i skład chemiczny miodu, gdyż zachodzą w nim reakcje pomiędzy cukrami, witaminą C oraz aminokwasami. Podczas ogrzewania dochodzi do wielu przemian fizykochemicznych: miody stają się ciemniejsze, zmienia się skład cukrów, maleje aktywność enzymatyczna oraz wzrasta zawartość 5-hydroksymetylufurfuralu [29]. Zawartość HMF w miodzie nie powinna przekraczać $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [17]. Przekroczenia dopuszczalnej zawartości HMF dotyczyły 35 % analizowanych próbek miodów, w tym lipowego – 1, gryczanego – 1 oraz wielokwiatowego – 5. Sanz i wsp. [19] oznaczyli zawartość HMF w miodach pozyskanych bezpośrednio od pszczelarzy oraz zakupionych w marketach i wykazali, że średnia zawartość HMF w miodach świeżych była ponad 5-krotnie mniejsza niż w zakupionych w markecie. W badaniach miodów z rejonu Podlasia, przeprowadzonych przez Goldewską i Świsłocką [9], wykazano, że tamtejsze miody gryczane oraz wielokwiatowe zawierały HMF w ilości przekraczającej dopuszczalną zawartość, osiągając wartości odpowiednio: $59,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $87,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Wzrost zawartości tego związku może świadczyć o długim okresie przechowywania w nieodpowiednich warunkach, zafałszowaniu syropem kukurydzianym czy też o długotrwałym ogrzewaniu [23].

Aktywność diastazy jest istotnym parametrem jakości miodu, stosowanym m.in. w celu wykrycia przegrzania lub zafałszowania. Wśród badanych miodów najwyższą aktywnością enzymatyczną charakteryzował się miód spadziowy, najniższą – akacjowy. Badane miody akacjowe, lipowe oraz wielokwiatowe nie spełniały obowiązujących wymagań (liczba diastazowa nie niższa niż 8). Niska aktywność enzymatyczna może świadczyć o niewłaściwie przeprowadzonej dekrystalizacji analizowanych miodów bądź też o dodatku syropów cukrowych lub podkarmianiu nimi pszczół. Miody krajowe charakteryzują się liczbą diastazową znacznie przewyższającą obowiązujący limit [6, 26]. Skubida i wsp. [22] stwierdzili, że najwyższą aktywnością enzymatyczną charakteryzowały się miody gryczane ($61 \div 96,5$) oraz nektarowo-spadziove – średnio 53,45. W badaniach przeprowadzonych przez Wesołowską i Dżugan [26] dotyczących

aktywności i stabilności termicznej diastazy występującej w miodach podkarpackich największą jej zawartość odnotowano w miodach lipowych oraz spadziowych (odpowiednio: 31,47 i 27,92), najniższą natomiast stwierdzono w miodach rzepakowych (15,32). Dowiedziono także, że przechowywanie oraz ogrzewanie miodu powyżej 40 °C wpływa na obniżenie liczby diastazowej. Ponadto odnotowano, że miody jasne charakteryzowały się niższą aktywnością enzymatyczną niż miody ciemne, o czym świadczy współczynnik korelacji pomiędzy barwą miodu (A_{450nm}) a liczbą diastazową [26].

Występujące w miodach związki fenolowe pochodzą z pyłku kwiatowego i/lub ze spadzi. Przeprowadzone badania (tab. 2) wykazały zróżnicowaną zawartość związków fenolowych w zależności od gatunku miodu. Miody ciemne (gryczane i spadziowe) wykazywały większą zawartość tych związków niż miody jasne (akacjowe i lipowe).

Zawartość związków fenolowych była istotnie mniejsza (o 17 ÷ 55 %) niż stwierdzona we wcześniejszych badaniach w miodach podkarpackich [5, 6]. Podobnie w badaniach polskich miodów Wilczyńska [28] stwierdziła większą zawartość związków polifenolowych w porównaniu z analizowanymi miodami importowanymi. Największą zawartość związków fenolowych wykazała w miodzie gryczanym (1104,1 mg GAE·kg⁻¹), następnie – w kolejności malejącej – w spadziowym (645,9 mg GAE·kg⁻¹), lipowym (454,6 mg GAE·kg⁻¹) oraz akacjowym (405,5 mg GAE·kg⁻¹). Zawartość związków fenolowych w analizowanych miodach importowanych była zbliżona do wyników, jakie otrzymali Beretta i wsp. [2] w miodach różnego pochodzenia. Najwyższy poziom tych związków stwierdzono w miodzie gryczanym (średnio 482,2 mg·kg⁻¹), najniższy, analogicznie jak w analizowanych miodach, w miodzie akacjowym (średnio 55,2 mg·kg⁻¹).

Wyniki badań całkowitej zdolności miodów do redukcji jonów żelaza przedstawiono w tab. 2. Najwyższą aktywność redukującą stwierdzono w miodach spadziowych i gryczanych, które średnio osiągnęły wartości odpowiednio: 1604,49 i 1191,35 μmol TE·kg⁻¹ miodu. Pozostałe próbki miodów nektarowych wykazały tę aktywność na znacznie niższym poziomie. Wahala się ona w granicach od 260,90 μmol TE·kg⁻¹ w przypadku miodów akacjowych, poprzez 419,23 μmol TE·kg⁻¹ w miodach wielokwiatowych do 555,2 μmol TE·kg⁻¹ miodu w przypadku miodów lipowych. Wyniki te były o 25 ÷ 73 % niższe w porównaniu z wartościami tego parametru w uprzednio przebadanych miodach podkarpackich [5, 6]. Aktywność przeciwutleniająca badanych miodów importowanych mierzona testem FRAP była również znacznie niższa niż miodów zagranicznych [8, 12].

Analogicznie najwyższą aktywność przeciwutleniającą wobec rodnika DPPH* wykazano w miodach spadziowych i gryczanych, odpowiednio: 46,63 i 38,12 %, najniższą – w miodzie akacjowym. Również w tym teście miody importowane charakteryzowały się istotnie słabszymi właściwościami przeciwrodnikowymi w porównaniu

Tabela 2. Zawartość związków fenolowych w badanych miodach importowanych i ich aktywność przeciwutleniająca mierzona testem FRAP i DPPH*
 Table 2. Content of phenolic compounds in imported honeys under research and their antioxidant activity measured by FRAP and DPPH* tests

Parametr Parameter		Miód / Honey					
		akacjowy acacia (n = 3)	lipowy tilia (n = 4)	gryczany buckwheat (n = 4)	wielokwiatowy multifloral (n = 5)	spadziowy honeydew (n = 3)	
Zawartość związków fenolowych Phenolic content [mg GAE·kg ⁻¹]	$\bar{x} \pm SD$	81,38 ^a ± 20,49	108,56 ^a ± 11,83	608,34 ^b ± 92,20	144,15 ^a ± 17,82	492,19 ^b ± 157,74	
	min - max	58,56 - 98,20	98,20 - 125,23	516,22 - 715,32	117,12 - 161,26	310,81 - 597,30	
Próba kontrolna* Control sample*		-	223,59 ± 53,05 165,05 - 268,49	1353,66 ± 314,15 922,52 - 1876,58	199,79 ± 55,94 109,6 - 392,17	600,11 ± 161,52 372,97 - 1001,02	
	$\bar{x} \pm SD$	260,90 ^a ± 56,73	555,29 ^a ± 183,82	1191,35 ^b ± 48,34	419,23 ^a ± 63,63	1604,49 ^b ± 290,08	
FRAP [μmol TE·kg ⁻¹]	min - max	203,85 - 317,31	288,46 - 709,62	623,08 - 1792,31	334,62 - 513,46	1390,38 - 1934,62	
	Próba kontrolna* Control sample*	-	965,96 ± 328,61 632,62 - 1289,63	3635,49 ± 1328,22 1973,08 - 5051,92	1562,67 ± 340,08 365,85 - 2254,57	2153,37 ± 663,92 1180,77 - 3701,92	
DPPH* [% inhibicji]	$\bar{x} \pm SD$	10,41 ^a ± 1,35	17,86 ^a ± 0,61	38,12 ^a ± 3,83	14,63 ^a ± 1,02	54,81 ^b ± 36,61	
	min - max	8,91 - 11,51	17,13 - 18,61	33,99 - 42,74	13,41 - 15,80	12,73 - 79,37	
Próba kontrolna* Control sample*		-	-	82,41 ± 4,59 76,42 - 89,03	39,89 ± 15,08 22,45 - 65,78	66,82 ± 11,21 51,39 - 85,29	
	$\bar{x} \pm SD$	-	-	-	-	-	

Objaśnienia / Explanatory notes:

*[5, 6]; Pozostałe objaśnienia jak pod tab. 1. / Other explanatory notes as in Tab. 1.

z miodami podkarpackimi [5, 6]. Podobnie Wilczyńska [28] wykazała pod tym względem wyższą jakość miodów krajowych. Autorka uzyskała najwyższą aktywność w miodach spadziowych (77,22 %) oraz gryczanych (75,09 %), a najniższą – w miodzie akacjowym (29,54 %).

Aktywność przeciwutleniająca badanych miodów była dodatnio skorelowana z barwą miodu (tab. 3).

Tabela 3. Współczynniki korelacji rang Spearmana pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą a barwą miodu

Table 3. Spearman's rank correlation between antioxidant activity and the colour of honey

Analizowane parametry Parameters analyzed	DPPH*	FRAP	Związki fenolowe Phenolic compounds	Barwa Colour
DPPH	1	-	-	-
FRAP	0,782	1	-	-
Związki fenolowe Phenolic compounds	0,367	0,847	1	-
Barwa / Colour	0,545	0,931	0,975	1

Zawartość związków fenolowych w badanych miodach była dodatnio skorelowana z wynikami testu FRAP, ale słabiej z DPPH*, przy czym stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy wynikami obu metod zastosowanych do badania aktywności przeciwutleniającej miodów.

Wnioski

1. Jakość miodów importowanych dostępnych na rynku podkarpackim była znacznie niższa niż miodów krajowych. Istotne przekroczenia wymagań wynikających z obowiązujących przepisów stwierdzono w odniesieniu do zawartości HMF oraz wartości liczby diastazowej i dotyczyło to odpowiednio 35 i 45 % próbek.
2. Barwa miodów lipowych, wielokwiatowych, gryczanych oraz spadziowych nie mieściła się w zakresie skali Pfunda określonej w literaturze przedmiotu.
3. Aktywność przeciwutleniająca i zawartość związków polifenolowych w analizowanych importowanych miodach nektarowych jednodmianowych była 2- do 4-krotnie niższa w porównaniu z miodami krajowymi, w tym podkarpackimi badanymi wcześniej i opisanymi w literaturze. Mniejsze różnice obserwowano w przypadku miodów wielokwiatowych i spadziowych (odpowiednio o 20 i 50 % niższe).
4. Uzyskane wyniki badań miodów importowanych, dostępnych na rynku podkarpackim, mogą wskazywać na niewłaściwe postępowanie z miodem podczas jego przechowywania i konfekcjonowania.

Źródło finansowania – praca wykonana w ramach tematu PB/KChTŻ/2017

Literatura

- [1] Azonwade F.E., Parasio A., Dossa C.P.A., Dougnon V.T., N'tcha C., Mousse W., Baba-Moussa L.: Physicochemical characteristics and microbiological quality of honey produced in Benin. *J. Food Quality*, 2018, #1896057, 1-13.
- [2] Beretta G., Granata P., Ferrero M., Orioli M.: Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometric. *Anal. Chim. Acta.*, 2005, 533, 185-190.
- [3] Borowska M., Arciuch L., Puścion-Jakubik A., Lewoc D.: Zawartość cukrów (fruktozy, glukozy, sacharozy) i proliny w różnych odmianach naturalnych miodów pszczelich. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 2015, 96 (4), 816-820.
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/63/UE z dnia 15 maja 2014 r. zmieniająca dyrektywę Rady 2001/110/WE odnoszącą się do miodu. *Dz. U. L 164*, ss. 1-5, z 3.06.2014.
- [5] Dżugan M., Tomczyk M., Sowa P., Grabek-Lejko D.: Antioxidant activity as biomarker of honey variety. *Molecules*, 2018, 23, #2069.
- [6] Dżugan M., Wesołowska M., Puchalski Cz., Zaguła G., Czernicka M., Kisała J., Kaczmarski M.: Rola interakcji międzypierwiastkowych w ograniczeniu biodostępności metali ciężkich w łańcuchu pokarmowym człowieka. *Wyd. UR, Rzeszów 2015*.
- [7] Dżugan M., Wesołowska M.: Jakość miodów produkowanych na Podkarpaciu. *Oficyna Wydawnicza Zimowit, Rzeszów 2016*.
- [8] 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.
- [9] Godlewska M., Świsłocka R.: Fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe właściwości miodów z rejonu Podlasia. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 2015, 2, 347-352.
- [10] Holderna-Kędzia E., Kędzia B.: Miody odmianowe i ich znaczenie lecznicze. *Wyd. Duszpasterskie Rolników, Włocławek 2002*.
- [11] Kaškonienė V., Maruška A., Kornyšova O.: Quantitative and qualitative determination of phenolic compounds in honey. *Chemine Technologija*, 2009, 3, 74-80.
- [12] Kesić A., Zazalović M., Crnkić A., Čatović B., Hadzidedić S., Dragosević G.: The influence of L-ascorbic acid content on antioxidant activity of bee-honey. *Eur. J. Sci. Res.*, 2009, 1 (32), 95-101.
- [13] Kontrole IJHARS: Kary dla producentów żywności na łączną kwotę 14 tys. zł. [on line]. Dostęp w Internecie [20.11.2018]: <http://www.portalspozywczy.pl/technologie/wiadomosci/kontrole-ijhars-kary-dla-producentow-zywnosci-na-laczna-kwote-14-tys-zl,146595.html>
- [14] Majewska E., Drużyńska B., Derewiaka D., Ciecierska M., Wołosiak R.: Fizykochemiczne wyróżniki jakości wybranych miodów nektarowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2015, 3, 440-444.
- [15] Popek S.: Badanie współzależności fizykochemicznych parametrów charakteryzujących jakość miodów odmianowych. *Zesz. Nauk. AE w Krakowie*, 2001, 572, 29-37.
- [16] 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*.
- [17] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 29 maja 2015 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu. *Dz. U. z 2015, poz. 850*.
- [18] Rybak-Chmielewska H., Kachaniuk K., Szczęśna T., Waś E.: Opracowanie kolorymetrycznej metody oznaczania barwy miodu. [on line]. Dostęp w Internecie [19.11.2018]: http://www.inhort.pl/upload/filemanager/images/pszczoły/10/1_wdroz_2010psz.pdf
- [19] Sanz M.L., del Castillo M.D., Corzo N., Olano A.: 2-Furoylmethyl amino acids and hydroxymethyl-furfural as indicators of honey quality. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, 4278-4283.

- [20] Semkiw P.: Sektor pszczelarski w Polsce w 2017 roku. Instytut Ogrodnictwa – Oddział Pszczelnictwa w Puławach, Puławy 2017.
- [21] Siemianowska E., Kucińska A., Wesołowski A., Kolankowska E., Anders A.: Prawne aspekty jakości i bezpieczeństwa miodu. Zesz. Nauk. WSES w Ostrołęce, 2016, 3 (22), 155-166.
- [22] Skubida P., Semkiw P., Teper D.: Ekologiczna gospodarka pasieczna. J. Res. Appl. Agric. Eng., 2006, 51 (2), 164-170.
- [23] Śliwińska A., Przybylska A., Bazylak G.: Wpływ zmian temperatury przechowywania na zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu w odmianowych i wielokwiatowych miodach pszczelich. Bromat. Chem. Toksykol., 2012, 3, 271-279.
- [24] Trzybiński S.: Wszystko o miodzie i jego pozyskiwaniu. Bee & Honey Sp. z o.o., Klecza Dolna 2018.
- [25] Waś E., Rybak-Chmielewska H., Szczęśna T., Kachaniuk K., Taper D.: Characteristic of Polish unifloral honeys. II. Lime honey (*Tilia* spp). J. Apic. Sci., 2011, 55, 121-126.
- [26] Wesołowska M., Dżugan M.: Aktywność i stabilność termiczna diastazy występującej w podkarpaccich miodach odmianowych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 2017, 4 (113), 103-112.
- [27] Wilczyńska A.: Metody oznaczania aktywności antyoksydacyjnej miodów pszczelich. Bromat. Chem. Toksykol., 2009, 62 (3), 870-874.
- [28] Wilczyńska A.: Phenolic content and antioxidant activity of different types of polish honey – a short report. Pol. J. Food Nutr., 2010, 60 (4), 309-313.
- [29] Wilczyńska A.: Zmiany barwy oraz aktywności antyoksydacyjnej miodów podczas przechowywania. Bromat. Chem. Toksykol., 2011, 3, 945-950.
- [30] Żak N., Wilczyńska A.: Jakość zagranicznych miodów filtrowanych. Zesz. Nauk. AM w Gdyni, 2017, 99, 156-161.

QUALITY OF IMPORTED HONEYS OBTAINABLE ON THE MARKET IN THE PODKARPACIE REGION

Summary

In recent years the imported honey market has been dynamically growing and, owing to the attractive price, the imported products compete with the Polish honeys. In the research study the quality was assessed of the imported honeys available in local supermarkets; the assessment was based on the quality parameters of honeys as specified in applicable regulations. In addition, their antioxidant properties were analyzed and compared with those of the Polish honeys. The study included the following honeys: acacia (3), tilia (4), buckwheat (4), multifloral (5) and honeydew (4). As regards the analyzed physicochemical parameters, only the content of water, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and diastase number were reported to deviate from the values of commercial quality of honey as required by the relevant regulations; the deviations were found in 15, 35 and 45 % of samples, respectively. The total content of phenolic compounds was positively correlated with the antioxidant activity of honeys measured as the ability to reduce iron ions (*Ferric Reducing Antioxidant Power*), with the inhibition of DPPH radicals (*Radical Scavenging Activity*) and with the colour of honey ($r = 0.847, 0.367$ and 0.975 , respectively). The research study shows that the imported honeys constitute a natural sweetener with a significantly lower biological activity as compared to honeys produced in the Podkarpacie region, which were the subject of our previous research.

Key words: honey, import, commercial quality, biological activity 