

## O SKRĘCALNOŚCI WŁAŚCIWEJ DEKSTRYN MIODOWYCH

Mieczysław Rychlik, Zofia Fedorowska

Zakład Bromatologii Akademii Medycznej w Krakowie

### WSTĘP

Jednym z podstawowych wskaźników fizycznych poszczególnych cukrowców jest ich swoista skręcalność właściwa, którą można określić dysponując danym cukrowcem o odpowiedniej czystości. Otrzymanie dekstryn miodowych w stanie chemicznie czystym z miodu napotykało i napotyka na szereg trudności i praktycznie jest nieosiągalne. Dlatego sprawa chemizmu i struktury tych wielocukrowców nie została dotychczas należycie wyjaśniona, a poglądy różnych badaczy na właściwości fizyko-chemiczne i biochemiczne dekstryn miodowych były i są nieraz diametralnie odmienne.

### PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

Jedną z pierwszych wypowiedzi na temat dekstryn miodowych, jako składników, które wpływają w decydujący sposób na kierunek i wielkość skręcalności płaszczyzny światła spolaryzowanego miodu, były prace Künнемanna i Hilgera, ogłoszone w roku 1896 (Bömer, Juckenack, Tillmans 1938), następnie Beckmanna (1901), Haenlego i Scholza (1903) oraz późniejsza praca Hilgera (1904). Wszyscy ci autorzy na podstawie badań doszli do wniosku, że w poszczególnych miodach występują specyficznie swoiste dekstryny, a Beckmann (1901) nie wykluczał nawet występowania w tym samym miodzie różnych dekstryn obok siebie. Hilgerowi (1904) udało się wyosobnić dekstryny z kilku miodów o różnej skręcalności właściwej, która wynosiła od  $+119,9^{\circ}$  do  $+157,0^{\circ}$ . Potwierdzeniem odmienności występujących w miodach dekstryn były zatem różnice ich skręcalności optycznej. Należy podkreślić, że jednocześnie stwierdzono powtarzalność

wyników tego oznaczenia w doświadczeniach, wykonanych ponownie z tą samą próbą miodu. W latach następnych Fiehe i Kordatzki (1928) podważyli dotychczasowy pogląd, jakoby w skład cząsteczki dekstryn miodowych miała wchodzić jedynie glikoza, jako najprostszy jej strukturalny element cukrowy. Zdaniem tych badaczy częścią składową cząsteczki dekstryn miodowych, określonych przez nich nazwą substancji podobnej do dekstryn, jest również fruktoza. Fellenberg i Ruffy (1933) nie podzielali poglądu Hilgera (1904) i innych badaczy, którzy przyjmowali, że różne miody zawierają specyficznie swoiste dekstryny. Przeciwnie, doszli oni na podstawie własnych badań do przekonania, że dekstryny miodów nektarowych są zbliżone swymi własnościami fizykochemicznymi np. do dekstryn miodu spadziowego z drzew szpilkowych. Oznaczona przez nich skręcalność właściwa dekstryn wyosobnionych z miodu nektarowego wynosiła  $+163,05^\circ$ , a dla miodu spadziowego z drzew szpilkowych  $+160,7^\circ$ . Bartels w swej monografii o miodach (Bömer, Juckenack, Tillmans 1938) w oparciu o przytoczoną przez nas literaturę, podaje krótką charakterystykę dekstryn miodowych podając dla ich skręcalności właściwej granice od  $+119,0^\circ$  do  $+163,5^\circ$ .

W ciągu kilkudziesięciu lat badań nad miodami spotykamy się również z odmiennymi poglądami różnych badaczy zarówno na własności redukujące jak i podatność dekstryn miodowych na fermentację alkoholową. Dziś już wiadomo, że dekstryny miodowe cechuje znikoma zdolność redukcyjna, a uzdolnienie ich do fermentacji alkoholowej i przebieg tej fermentacji zależą w dużej mierze od doboru odpowiedniej rasy drożdży.

## CEL I ZAŁOŻENIA PRACY, MATERIAŁ BADAWCZY

Celem naszej pracy było oznaczenie skręcalności właściwej dekstryn, zawartych w odmianowo różnych miodach nektarowych i spadziowych oraz ustalenie ewentualnych różnic w ich właściwościach optycznych. Do tych badań postanowiliśmy wykorzystać metodykę częściowo podaną przez nas w poprzednich pracach (Rychlik, Fedorowska 1962), tematycznie związanych z obecnie zamierzoną. Opierając się na wnioskach wysuniętych w wymienionych pracach, jak i na wynikających z doświadczeń Täufela i Müllera (1956) założyliśmy, że będzie można:

- 1) ilościowo oznaczyć dekstryny miodowe po ich hydrolizie drogą reduktometryczną z pominięciem uciążliwego ich wyosabniania, jakie w swych badaniach stosowali Hilger (1904), Fellenberg i Ruffy (1933),

2) zastosować odpowiednią rasę drożdży celem usunięcia większości cukrów z miodu, przy równoczesnym nieuszkodzeniu występujących w nich dekstryn miodowych,

3) dokonać pomiaru skręcalności roztworu miodu pod koniec jego fermentacji, po odpowiednim oczyszczeniu płynu i usunięciu z niego resztek cukrów redukujących,

4) zastosować do badań takie odczynniki, któreby nie miały wpływu na skręcalność dekstryn miodowych,

5) obliczyć skręcalność właściwą dekstryn miodowych z ich zawartości w miodzie i skręcalności płaszczyzny światła spolaryzowanego odpowiednio przygotowanego roztworu.

Jako materiał badawczy użyto do doświadczeń odmianowe miody nektarowe i spadziowe o różnej zawartości dekstryn w granicach od 1,09% do 9,45%. Do przeprowadzenia fermentacji alkoholowej stosowano drożdże piekarskie w skład których wchodziły rasy: AS, L, C i B<sub>1</sub> (B<sub>1</sub> jest hybrydem powstałym ze skrzyżowania ras AS i L).

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Nastaw fermentacyjny przygotowano analogicznie do sposobu opisanego w jednej z wcześniejszych prac (Rychlik, Fedorowska 1962). Podobnie przeprowadzano kontrolę i oczyszczanie płynu, natomiast do usunięcia cukrów metodą reduktometryczną zastosowano specjalny odczynnik miedziowy.

Odczynniki:

1) odczynnik miedziowy sporządzano przez rozpuszczenie oddzielnie, w małych ilościach wody, 50 g krystalicznego siarczanu miedziowego, 100 g krystalicznego kwasu cytrynowego i 500 g krystalicznego węglańu sodu. Po ostrożnym zmieszaniu roztworu kwasu cytrynowego z roztworem węglańu sodu, dodawano wśród ciągłego mieszania roztwór siarczanu miedzi i dopełniano objętość płynu wodą do 1000 ml. Odczynnik sączono.

2) 1% wodny roztwór błękitu metylenowego.

Do 30—50 ml odczynnika miedziowego, dokładnie odmierzonego biuretą do około 200 ml kolby stożkowej, dodawano z biurety około 30 ml otrzymanego przesączu „A“, nieco sproszkowanego pumeksu i całość ogrzewano szybko do zawrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po 10-minutowym słabym wrzeniu dodawano 2—3 krople 1% roztworu błękitu i domiarczkowały stale wrzący płyn do zaniku barwy niebieskiej a pojawienia się barwy ceglastej. Pierwsze miareczkowanie traktowano jedynie jako orientacyjne, starając się w następnych ustalić dokładne zuży-

cie przesącza „A“ tak, aby końcowe domiarczkowanie ograniczyć do kilku kropli. Po ustaleniu zużycia przesącza „A“ do zmiarczkowania ściśle określonej ilości odczynnika miedziowego („a“ ml), wykonywano właściwe miarczkowanie w ten sposób, że odczynnik miedziowy ogrzewano pod chłodnicą zwrotną z całą, ustaloną poprzednio, objętością przesącza „A“, nie dodając oczywiście wskaźnika (błękitu metylenowego). Po przerwaniu wrzenia zawartość kolby przenoszono ilościowo, przy pomocy wody destylowanej, do 100 ml kolby miarowej. Objętość płynu uzupełniano do kreski w temp. 20°C i po dokładnym wymieszaniu szybko sączono przez sfałdowany sącdek bibułowy. Część przesącza używano do polaryzacji w 100 lub 200 mm rurce polarymetrycznej, w świetle sodowym polarymetru Carl Zeiss'a, ze skalą kołową o dokładności odczytu  $\pm 0,05^\circ$ . Z pozostałego przesącza odmierzano 50 ml do 250 ml kolby miarowej i przeprowadzano hydrolizę dekstryn miodowych w 1-n kwasie.

Cały tok postępowania można przedstawić schematycznie w następujący sposób:

100 g miodu	+ woda + pożywka + drożdże	500 ml
	fermentacja alkoholowa	
200 ml		250 ml (przesącz „A“)
	miarczkowanie	
„a“ ml	ogrzewanie z odczynnikiem miedziowym	100 ml
		↓
		polaryzacja
50 ml	mocna hydroliza + glikoza	250 ml (roztwór roboczy
		↓
		miarczkowanie met. Lane-Eynona

Szczegółowe dane liczbowe związane z oznaczeniem skręcalności właściwej dekstryn i otrzymane wyniki dla poszczególnych miodów nektarowych i spadziowych zebrano w tabeli 1.

W poszczególnych próbkach obliczono procentową zawartość dekstryn miodowych (jako glikoza), uwzględniając stężenie glikozy w mg % w płynie roboczym (kolumna 3) i współczynnik rozcieńczenia miodu  $R_D$  (kolumna 4). Skręcalność dekstryn zawartych w 100 g miodu obliczono ze skręcalności płynu roboczego (kolumna 7) uwzględniając jego rozcieńczenie  $R_p$  (kolumna 6) w stosunku do miodu. Skręcalność właściwą dekstryn (kolumna 9) obliczono z proporcji:

„a“ gramów dekstryn skręca „a“ stopni kołowych, to 10 gramów dekstryn skręca „x“ stopni kołowych.

W kolumnie ostatniej (10) podano wyniki dla skręcalności właściwej dekstryn uwzględniając udział wody w ich hydrolizie kwasowej do glikozy.

Szczegółowa analiza chemiczna i biochemiczna poszczególnych próbek miodów wziętych do pracy wykazała prawidłowość ich składu. Dane liczbowe dotyczące poszczególnych składników tych miodów zostały pominięte w tabeli ponieważ nie mają wpływu na wyniki badań objętych tą pracą.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW, DYSKUSJA, WNIOSKI

Przebadano 7 odmianowo różnych miodów nektarowych i 7 miodów spadziowych. Skręcalność właściwa dekstryn miodów nektarowych wahała się w granicach od  $+133,76^\circ$  do  $+182,05^\circ$  (średnia wartość  $+163,89^\circ$ ). Analogiczne dane dla grupy miodów spadziowych wynosiły od  $+142,89^\circ$  do  $+171,16^\circ$  (średnia wartość  $+162,17^\circ$ ). Tab. 1. Analizując oddzielnie poszczególne wyniki uzyskane dla każdego z miodów nektarowych i spadziowych trzeba przychylić się do poglądu Hilgera (1904) o występowaniu w miodach specyficznie swoistych dekstryn. Natomiast wartości otrzymane z obliczenia średniej skręcalności właściwej dekstryn obu tych grup miodów potwierdzają spostrzeżenia Fellenberga i Ruffy (1933), którzy uważali, że dekstryny miodu nektarowego i spadziowego z drzew szpilkowych, przez nich dokładniej zbadane, mają bardzo zbliżone do siebie własności fizyko-chemiczne. Za tym poglądem przemawia fakt zacieśniania się w naszej pracy różnicy między granicznymi wartościami skręcalności właściwej dekstryn miodowych w zależności od ich zawartości w badanych grupach miodów. I tak w miodach nektarowych o zawartości od 1,09% do 3,03% dekstryn (obl. jako glikoza) różnica między najwyższą a najniższą ich skręcalnością właściwą wynosi  $43,9^\circ$ , zaś w miodach spadziowych o znacznie większej zawartości dekstryn, od 7,74% do 9,45%, różnica ta spada do  $25,7^\circ$ , a więc maleje niemal do połowy. Przed wyciągnięciem wniosków z wykonanych oznaczeń, w oparciu raczej o ich średnie wyniki, należałoby zwrócić jeszcze uwagę na czułość aparatury optycznej. Stosowany przez nas polarymetr firmy Carl Zeiss zapewnia dokładność odczytu z błędem  $\pm 0,05^\circ$ .

W naszych doświadczeniach różnica ta w odczycie polarymetrycznym pomnożona przez przeciętny współczynnik rozcieńczenia badanego miodu wzrastała do około  $0,5^\circ$ , co przy zawartości około 10% dekstryn w badanym miodzie mogło dawać błąd do  $5^\circ$  w skręcalności właściwej dekstryn miodowych. Błąd ten będzie się zwiększać w zależności od

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Liczba porządkowa próbki N° of sample	"a" ml przesączu "A" "a" ml of filtrate "A"	mg % glikozy pochodzącej z hydrolizy dekstryn miodowych mg % glicose from honey dextrins after hydrolyse	współczynnik rozcieńczenia miodu przy oznaczeniu dekstryn (R.d) coefficient of honey solution by determinate of dextrins (R.d)	% zawartość dekstryn miodowych obl. jako glikoza % contents of honey dextrin as glicose	Współczynnik rozcieńczenia miodu w polaryzowanym roztworze (R-) coefficient	Skreślalność w stopniach (: 200 mm rurka polary- metryczna, rozcieńczenie Rp: rotation in grades	Skreślalność w stopniach dekstryn (:100 g miodu, 100 mm rurka polarymetryczna) rotation in dextrins grades	Skreślalność właściwa w stopniach dekstryn obl. jako glikoza rotation in dextrins grades as glicose	$\frac{20}{D}$ dekstryn miodowych D honey dextrins

miody nektarowe  
nectar honey

1	27,70	9,69	112,8	1,093	22,56	+0,15	+1,692	+154,7	+170,17
2	24,00	17,43	130,2	2,269	26,04	+0,25	+3,255	+143,4	+157,74
3	40,00	18,12	78,1	1,415	15,62	+0,30	+2,343	+165,5	+182,05
4	26,75	19,94	116,8	2,320	23,36	+0,30	+3,504	+151,0	166,10
5	28,20	19,94	110,8	2,200	22,16	+0,30	+3,324	+151,0	+166,10
6	51,30	41,00	60,9	2,490	12,18	+0,60	+3,654	+146,7	171,37 +
7	33,90	32,88	92,1	3,030	18,43	+0,40	+3,686	+121,6	+133,76

miody spadziowe  
honeydew honey

1	31,80	83,54	98,2	8,203	19,65	+1,30	+12,772	+155,6	+171,16
2	26,50	66,95	117,9	7,893	23,59	+1,00	+11,795	+149,4	+164,34
3	25,30	66,95	123,5	8,268	24,70	+1,00	+12,350	+149,3	+164,23
4	25,30	64,02	123,5	7,906	24,70	+0,90	+11,115	+140,5	+154,55
5	28,00	84,64	111,6	9,445	22,32	+1,10	+12,276	+129,9	+142,89
6	22,80	56,49	137,0	7,742	27,41	+0,90	+12,335	+159,3	+175,23
7	23,00	67,53	135,9	9,177	27,17	+1,00	+13,585	+148,0	+162,80

Średnia wartość  $\alpha \frac{20}{D}$  dekstryn miódów nektarowych +163,89°  
Average value of dextrins of nectar honey

Średnia wartość  $\alpha \frac{20}{D}$  dekstryn miódów spadziowych +162,17°  
Average value of dextrins of honeydew honey

zmniejszania się ilości dekstryn w badanych miodach np. nektarowych. W oparciu o nasze doświadczenia i spostrzeżenia skłonni jesteśmy uważać, że wyniki naszych badań potwierdzają wyniki doświadczeń Fel-lenberga i Ruffy (1933) mimo, że do oznaczenia skręcalności wła-

ściwej dekстрын мидовых стосовали́мы спосóб зупе́льно рóзны од дотыччас прыжéтого.

Подсумову́яч дóконане спóстрже́ния и уваги нале́жы высунáч настéпу́ячэ wniosки:

1) декстрыны мидóв нектаровых и спадзиовых ма́жы зблизóнá скрэ́чално́сч влáсцивá,

2) скрэ́чално́сч влáсцивá декстрын мидовых мо́жна прыжáч срднío на  $+ 163^\circ$ .

#### LITERATURA

Beckmann E. (1901) — Zur Kenntnis des sogenannten Honigdextrins. *Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* 4: 1065—1069.

Bömer A., Juckenack A., Tillmans J. (1938) — Handbuch der Lebensmittel-Chemie. V. Getreidemehle-Honig-Zucker-Früchte-Gemüse. Berlin, J. Springer. 298—361.

Feilenberg T., Ruffy J. (1933) — Untersuchungen über die Zusammensetzung echter Bienenhonige. *Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmittelunters. u. Hygiene*, 24: 367—392.

Fiehe J., Kondratzki W. (1928) — Beitrag zur Kenntnis der Dextrine des Honigs des Kunsthonigs. *Z. Unters. Nahr. u. Genussm* 55: 602—609—

Haenle O., Scholz A. (1903) — Über die rechtsdrehenden Körper im Tannenhonig. *Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* 6: 1027—1031.

Hilger A. (1901) — Zur Untersuchung und Beurtheilung des Honigs. III. *Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* 4: 1142—1144.

Hilger A. (1904) — Zur Kenntnis der rechtsdrehenden Koniferenhonig vorkommenden Dextrine. *Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* 8: 110—126.

Rychlik M., Fedorowska Z. (1962) — Nowa metoda bezpośredniego oznaczania dekstryн мидовых. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 6 (2) 65—74.

Rychlik M., Fedorowska Z. (1962) — O biochemicznej metodzie oznaczania dekstryн мидовых. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 6 (3).

Täufel K., Müller K. (1956) — Zur Bestimmung von Glucose, Maltose und sonstigen vergärbaren Oligosacchariden sowie von Dextrinen unter Einsatz von Kulturhefe. *Z. f. Lebensmitt. Unters. u. Forschung.* 103: 272—284.

#### О УДЕЛЬНОМ ВРАЩЕНИИ МЕДОВЫХ ДЕКСТРИНОВ

Мечислав Рыхлик и Зофия Федоровска

#### Резюме

Авторы определили удельное вращение декстринов выступавших в нектарных и падевых медах разного происхождения. Пользуясь выводами из своих предыдущих исследований они определяли при помощи редуктометрии количественное содержание декстринов после их гидролиза, применяя:

а) соответствующую расу дрожжей для исключения из меда большинства сахаров без нарушения декстринов,

в) такие реактивы, которые не оказывают влияния на вращение медовых декстринов.

Авторы производили измерение вращения медового раствора в конце его ображивания, после соответствующего очищения раствора и удаления из него остатка редуцирующих сахаров. Они выщитывали удельное вращение медовых декстринов  $[\alpha]_{\frac{20}{D}}$  на основании их содержания в меде и вращения приготовленного должным образом вспомогательного рабочего раствора. Удельное вращение нектарных и падевых медов было похоже:  $+163^\circ$ .

## SPECIFIC OPTICAL ROTATION OF HONEY DEXTRINS

Mieczysław Rychlik and Zofia Fedorowska

### Summary

The quantities of dextrans in honeys from various plants and honeydew were determined by the reductometric method after their hydrolysis.

A suitable race of yeast was applied in order to remove most of the saccharides from the honey without violation of dextrans.

During the analysis only such reagents were used which do not show any influence on the specific rotation of dextrans.

Optical rotation of the honey solution was measured by the end of fermentation after purifying, and removal of the reducing sugars residues. The specific optical rotation of honey dextrans ( $[\alpha]_{\frac{20}{D}}$ ) was calculated from their amount in the honey and from rotation of a suitably prepared dilution. In conclusion it can be accepted that dextrans of nectar and honeydew — honey have a very similar optical rotation, the mean value of which is  $+163^\circ$ .