

ANALIZA MIODÓW SFALSZOWANYCH SYROPEM CUKROWYM

Mieczysław Rychlik, Zofia Fedorowska

Zakład Bromatologii Akademii Medycznej w Krakowie

WSTĘP

Zabiegi zmierzające do zmiany normalnego i naturalnego przebiegu produkcji miodów są zabronione, w związku z czym nie wolno karmić pszczoł syropem cukrowym, inwertowanym lub ziemniaczanym w celu zwiększenia masy towarowej miodu. Dokarmiane pszczoły zbierają znacznie mniej nektaru i miód przez nie wyprodukowany będzie zawierał wprawdzie dostateczną ilość cukrów i pod względem kalorycznym dorównać może miodom naturalnym, ale będzie ubogi w substancje charakterystyczne dla naturalnych miodów, jak enzymy, kwasy organiczne, substancje białkowe i mineralne, olejki eteryczne, witaminy i barwniki. Jego jakość i wartość odżywcza będą obniżone, a one właśnie winny decydować o cenie miodu. Produkt taki trudno byłoby nazwać miodem pszczelim i w oparciu o Polskie Prawo Żywnościowe miód taki jest sfalszowany.

W piśmiennictwie fachowym spotyka się znacznie szerzej niż w PN-62 ujęte wskaźniki wymagań fizyko- i biochemicznych dla miodów pszczelich, co starano się uwzględnić i wykorzystać w tej pracy.

W związku z występującym na terenie kraju fałszowaniem miodów pszczelich postanowiono podjąć badania, aby ustalić dokładniej analityczne możliwości rozpoznawcze takich miodów. Tematem pracy było zatem zbadanie pod względem organoleptycznym, fizyko- i biochemicznym szeregu próbek miodów sfalszowanych syropem cukrowym oraz wytypowanie, na podstawie otrzymanych wyników, analitycznych wskaźników ich sfalszowania.

MATERIAŁ I METODA

Zgromadzono 30 próbek miodów ze zbioru 1964 roku, pochodzących z rejonów Polski południowej, głównie z woj. kieleckiego, które dostarczyła Okręgowa Spółdzielnia Pszczelarska „Pszczelarz” w Krakowie. Choć miody te zostały zgłoszone przez dostawców jako nektarowo-wie-

lokwiatowe, to jednak wstępne ich zbadanie laboratoryjne nasunęło podejrzenie, że są sfalszowane syropem cukrowym. Większość miódów była skrzystalizowana, konsystencji średnio-ziarnistej, jednolitej. Barwę miodu oznaczono według klucza barw Maerz'a i Paul'a (1950).

Zgodnie z wymaganiami Polskiej Normy (PN-62 A-77625) oznaczono w nich: zawartość wody i cukrów, kwasowość ogólną i liczbę diastazową. Zawartość sacharozy oznaczano trzykrotnie w czasie rocznego ich przechowywania w normalnych warunkach (temp. około 18°, pomieszczenia ciemne, opakowanie szklanne i szczelne) po 3, 6 i 12 miesiącach, licząc od daty ich zbioru. Badania te miały na celu określenie zawartości sacharozy w czasie przechowywania miódów nią sfalszowanych. Odczyny na obecność hydroksymetylofurfurołu (HMF) i dekstryn skrobiowych wykonano według Polskiej Normy.

Glukozę, jako aldozę, oznaczono jodometrycznie metodą Auerbach'a - Bodländer (1924). Z różnicy ogólnej ilości cukrów redukujących wprost i zawartości glukozy otrzymano zawartość fruktozy (Krauze 1948). Z tych wartości obliczono liczbę stosunkową Auerbach'a - Bodländer (1924) ($LAB = \frac{\text{fruktoza}}{\text{glukoza}} \cdot 100$).

Składniki mineralne oznaczono ilościowo według wskazań z Materiałów do Polskiego Kodeksu Żywnościowego (Krauze 1948). Zgodnie z wytycznymi Szwajcarskiego Kodeksu Żywnościowego (1937) substancje koloidowe określono metodą Lunda (1910), używając jako odczynnika strącającego kwas fosforo-wolframowy. Do oznaczenia substancji białkowych za podstawę przyjęto metodę Kjeldahla; destylację prowadzono w aparacie Parnasa-Wagnera (Krauze i inni 1962), używając wskaźnik Tashiro. Do przeliczenia azotu ogólnego na białko stosowano współczynnik 6,25.

Oznaczenie aminokwasów w miodzie wykonano formolową metodą Tillmansa i Kiesgena (1927).

Kwasowość aktualną (pH) miódów oznaczono potencjometrycznie w roztworach o stężeniu 10 g/100 ml roztworu.

Skręcalność właściwą miódów obliczono ze skręcalności roztworów o stężeniu 10 g/100 ml, oczyszczonych odczynnikiem Carrezà. Liczbę chloraminową miódów oznaczono metodą Tillmansa i Hollatza (1929) oraz bezpośrednio jodometrycznie, wyrażając ich redukcyjność w ml 0,01-n jodu/100 g miodu. Zawartość witaminy C oznaczono metodą Tillmansa (1930), stosując redukcję kwasu dehydroaskorbinoowego według metody Pijanowskiego (1954).

Aktywność inwertazową określono polarymetrycznie metodą zmodyfikowaną przez Rychlika i Fedorowską (1960).

Wyniki oznaczeń podano jako wartości graniczne i średnie arytmetyczne. Ze względu na różną zawartość wody w badanych miodach wyniki przeliczono na suchą masę miodu i podano je w nawiasach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DyskusJA

Objęte badaniami miody posiadały cechy organoleptyczne przemaszające za ich złą jakością. Ostatecznie ustalić to miały badania fizyko- i biochemiczne. Zawartość wody wahała się w granicach 18,4—22,4⁰/₀, średnio 20,3⁰/₀. Zawartość wody przekraczającą nieznacznie dopuszczalną granicę stwierdzono w około 10⁰/₀ próbek. Cukry redukujące, oznaczone trzykrotnie w okresie rocznego przechowywania miódów, wykazały stopniowy wzrost. Stwierdzono, że po rocznym okresie przechowywania zawartość w nich cukrów redukujących odpowiadała wymaganiom Polskiej Normy dla miódów nektarowych. W pierwszym okresie większość miódów wykazała zawartość cukrów redukujących poniżej 70⁰/₀, po 6 miesięcznym przechowywaniu pozostało takich próbek tylko 23⁰/₀, a po 12 miesiącach zaledwie 7⁰/₀. Zawartość sacharozy spadła po 12 miesiącach z około 30⁰/₀ do 11,8⁰/₀, z 8,4⁰/₀ do 0,54⁰/₀ i z 15,9⁰/₀ do 5,13⁰/₀. Po 6 miesiącach przechowywania można było kwestionować jeszcze około 84⁰/₀ miódów z powodu nadmiernej ilości sacharozy, natomiast po 12 miesiącach już tylko 60⁰/₀. Aldozy, określone jako glukoza, wynosiły średnio około 32⁰/₀. Po 6 miesiącach przechowywania zawartość fruktozy z małymi wyjątkami (około 3⁰/₀ miódów) przeważała ilościowo nad glukozą, średnia zawartość około 35⁰/₀. Znalazło to odbicie w liczbie Auerbacha-Bodländer (LAB), dla której średnia wyniosła 109,3 (miody można kwestionować dopiero wówczas, gdy liczba ta spadnie poniżej 88).

Dużą rozpiętość wyników stwierdzono również w zawartości składników mineralnych (popiołu), mianowicie od 0,018 do 0,664⁰/₀ (średnio 0,065⁰/₀). Tylko w nielicznych miodach (3⁰/₀) zawartość składników mineralnych przekroczyła 0,1⁰/₀. Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego (Krauze 1948) określają zawartość popiołu w miodach nektarowych do 0,5⁰/₀, Szwajcarski Kodeks Żywnościowy (1937) podaje zakres od 0,1—0,8⁰/₀, natomiast Schormüller (1961) 0,1—0,35⁰/₀, a według tablic Souci'a, Fachmanna i Krauta (1962) ilość ta powinna się mieścić w granicach 0,2—0,24⁰/₀. W polskich miodach nektarowych, badanych przez Rusieckiego (1950), zawartość popiołu wynosiła 0,24—0,76⁰/₀. Badane przez nas miody wykazały również małą zawartość związków azotowych, w granicach 0,032—0,235⁰/₀. Średnia wartość 0,099⁰/₀ stanowi zaledwie jedną dziesiątą wartości podanej dla miódów przez Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego (Krauze 1948). Według Schormüllera (1961) ilość substancji azotowych w miodach nektarowych wynosi około 0,3⁰/₀, według Beythiena (1951), Souci'a i współpracowników (1962) 0,38⁰/₀. Rusiecki (1950) w polskich miodach nektarowych stwierdził wahania od 0,41 do 1,06⁰/₀.

Potwierdzeniem niskiej zawartości związków azotowych w badanych przez nas miodach jest nieznaczna w nich zawartość składników koloi-

Składniki miodów sfałszowanych syropem cukrowym
 Ingredients of honeys adulterated with sugar syrup

Oznaczenie	Wartości		
	najniższe:	najwyższe:	średnie:
Sucha masa w % wag.*	77,6	81,6	79,7
Woda w % wag.*	18,4	22,4	20,3
Cukry red. obl. jako cukier inwert. w % wag.			
w 3 miesiącu po zbiorze	47,20 (58,63)	70,95 (88,90)	61,26 (76,85)
w 6 miesiącu po zbiorze	55,60 (69,08)	75,47 (96,38)	66,73 (83,72)
w 12 miesiącu po zbiorze	61,18 (76,67)	76,35 (96,64)	71,91 (90,23)
Cukry red. po łagodnej hydrolizie kwasowej obl. jako cukier inwert. w % wag.*	70,57 (89,00)	79,62 (99,16)	77,95 (97,98)
Sacharoza w % wag:			
w 3 miesiącu po zbiorze	8,40 (10,70)	30,00 (37,30)	15,90 (19,95)
w 6 miesiącu po zbiorze	1,67 (2,13)	22,50 (27,95)	10,34 (12,97)
w 12 miesiącu po zbiorze	0,54 (0,69)	11,79 (14,63)	5,13 (6,44)
Aldozy obl. jako glukoza w % wag.*	25,57 (31,76)	36,92 (47,57)	31,89 (40,03)
Ketozyl obl. jako fruktoza w % wag.*	28,52 (35,73)	39,81 (50,83)	34,79 (43,64)
Liczba Auerbacha-Bodlander	94,2	121,6	109,3
Składniki mineralne w % wag.*	0,018 (0,022)	0,664 (0,832)	0,065 (0,081)
Związki azotowe w % wag. (N×6,25)*	0,032 (0,040)	0,235 (0,294)	0,099 (0,125)
Substancje koloidowe met. Lunda*	0,10 (0,11)	0,90 (1,12)	0,32 (0,41)
Miareczkowanie formolowe (ml 0,1-n ługu /100 g)*	0	0,25 (0,30)	0,05 (0,06)
Kwasowość ogólna w stopniach*	0,6 (0,7)	3,2 (4,0)	0,95 (1,21)
pH miodu (10 g/100 ml)*	4,50	3,85	4,19
Skrećalność właściwa w stopniach kołowych*	-7,75 (-9,98)	+15,25(+19,11)	+ 1,69(+ 2,13)
Liczba chloraminowa*	0,50 (0,62)	2,80 (3,63)	1,44 (1,81)
Zdolność ogólna-redukująca w ml 0,01-n jodu/100 g*	7,50 (9,29)	30,00 (37,59)	16,68 (20,93)
Witamina C w mg % *	0	1,25 (1,58)	0,20 (0,26)
Liczba diastazowa*	2,5 (3,1)	10,9 (13,6)	4,8 (6,0)
Aktywność inwertazowa*	10,3 (12,7)	44,5 (55,4)	27,3 (34,3)
Odczyn Fiehe na dekstryny skrobiowe*		u j e m n y	
Odczyn Fiehe na HMF*		u j e m n y	

*) Analiza wykonana w 6 miesiącu po zbiorze miodu.

Uwaga: w nawiasach podano wyniki przeliczone na suchą masę miodu.

dowych, oznaczonych próbą Lunda. Wartości graniczne wyniosły 0,10—0,90 ml (średnio 0,32 ml). Według L u n d a (1910) wskaźnik ten w miodach nie powinien spaść poniżej 0,50 ml i waha się zwykle w granicach 0,6—2,7 ml.

Miareczkowanie formolowe wykazało również zanizoną wartość w stosunku do wymagań stawianych miodom, która powinna wynosić 1—2. Według R a u s c h a r a (1963) miód jest podejrzany o sfałszowanie, skoro wynik miareczkowania formolowego leży poniżej 1. Badane miody miały średnio wartość 0,5 przy wartościach granicznych 0—0,25.

Średnia kwasowość ogólna badanych miódów wyniosła $0,95^\circ$ przy wahaniach $0,6—3,2^\circ$ z tym, że około 97% miódów nie przekroczyło $1,6^\circ$ kwasowości. Kwasowość aktualna (pH) badanych miódów wyniosła średnio 4,19 przy wartościach granicznych 4,50—3,85. Według B o r n u s a i współpracowników (1963) średnia kwasowość ogólna miodu powinna mieścić się w granicach $2—4^\circ$. Autorzy ci podają dla kwasowości aktualnej (pH) wartość 4,9 —3,3. Według M a j e w s k i e g o (1959) w miodach nektarowych pH powinno się mieścić w granicach 3,85—3,36.

Skręcalność właściwa badanych miódów wykazała dużą rozpiętość wyników, bo od $-7,75^\circ$ do $+15,25^\circ$, średnio $+1,69^\circ$. Granice przyjęte dla miódów nektarowych przez Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego (K r a u z e 1948) i przez licznych innych autorów wynoszą od $-12,5^\circ$ do $+2,5^\circ$.

Miareczkowanie chloraminowe jak i miareczkowanie jodometryczne dało również wyniki poniżej dolnej granicy przyjętej dla naturalnych miódów. Według T i l l m a n s a i H o l t z a (1929) miody pszczele w reakcji chloraminowej wykazują zużycie 3,0—4,9 a nawet do 8,1 ml 0,01-n roztworu chloraminy na 1 g miodu. Najwyższa wartość stwierdzona w badanych przez nas miodach wyniosła 2,8 ml, przy czym tylko w około 20% próbek przekroczyła wartość 2,0 ml. Średnia dla tego oznaczenia wyniosła 1,44 ml.

Badania biochemiczne (wykonane po 6 miesiącach przechowywania miódów) objęły witaminę C, której średnia zawartość wynosiła $0,2 \text{ mg } \%$ przy górnej wartości $1,25 \text{ mg } \%$. W 75% badanych miódów nie stwierdzono obecności witaminy C. Tabele S o u c i ' a i współpracowników (1962) podają dla miódów średnią wartość dla witaminy C około $2,4 \text{ mg } \%$ przy wahaniach $1—4 \text{ mg } \%$. Wymaganą przez Polską Normę wartość liczby diastazowej wykazało jedynie około 7,5% badanych miódów. W pozostałych liczba diastazowa wahała się w granicach od 2,5 do 10,9 przy średniej 4,8.

Aktywność inwertazowa badanych miódów przedstawiała się korzystnie, wartość graniczna: 10,3—44,5, średnia 27,3. Wynika to z intensywniejszej produkcji inwertazy przez pszczoły przy przerobieniu większej ilości sacharozy. Oceniając wyniki oznaczeń biochemicznych, a w szczególności aktywność inwertazową należy uwzględnić jej spadek w czasie

przechowywania miodów (Rychlik, Fedorowska 1962) oraz jej działanie hydrolityczne na zawartą w nich sacharozę.

Ujemne wyniki odczynów Fiehego nie wykazały słaśzowania badanych miodów ani chemicznie inwertowanym cukrem (miodem sztucznym) ani też syropem ziemniaczanym.

WNIOSKI

Przy ocenie jakości miodu wskaźniki organoleptyczne, jako zbyt subiektywne, mogą nadać tylko kierunek dalszemu badaniu analitycznemu. Również i ocena jakości miodu, oparta na wynikach uwzględniających jedynie zawartość cukrów redukujących i sacharozy, może okazać się mylną, ze względu na ich zmienność, zależną od czasu i czynników fizyko- i biochemicznych. Przy ocenie miodów, zwłaszcza w przypadkach wątpliwych lub spornych, — jak widać z naszych doświadczeń — należy brać pod uwagę wyniki analizy poszerzonej w kierunku substancji niecukrowych jak: zawartość popiołu, ilość substancji azotowych, odczyn Lunda, miareczkowanie formolowe i chloraminowe.

LITERATURA

- Auerbach F., Bodländer E. (1924) — Über ein neues Verfahren zur Unterscheidung von Honig und Kunsthonig. *Zeitsch. f. Unters. Nahr. u. Genussmitt.* 47: 233—238.
- Beythien A. (1951) — Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Dresden—Leipzig. T. Steinkopff. 337—346.
- Bornus L., Curyło J. i inni (1963) — Hodowla pszczół. Warszawa. PWRiL. 759—796.
- Krauze S. (1948) — Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego. Warszawa. Farmaceut. Instytut Wyd. Nacz. Izby Aptekarskiej. 428—437.
- Krauze S., Bożyk Z., Piekarski L. (1962) — Podręcznik laboratoryjny analityka żywnościowego. Warszawa. Państw. Zakł. Wyd. Lek. 167—172.
- Lund P. (1910) — Über die Untersuchung des Bienenhonigs unter spezieller Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Bestandteile. *Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmitt. u. Hygiene.* 1: 38: 58.
- Maerz A., Paul M. Rea (1950) — A dictionary of colour. New York, Toronto, London, Mc Graw-Hill Book Company, INC. 2 edit.
- Majewski T. (1959) — Miód pszczeli. Warszawa. 2 wyd. 68—151.
- Pijanowski E. (1954) — Szybka metoda redukcji kwasu dehydroaskorbinowego przy oznaczaniu ogólnej witaminy C. *Przem. roln. i spoż.* 8 (11): 410—415.
- Polska Norma — Miód pszczeli. PN-62 A-77626.
- Polska Norma — Miód. Metody badań. PN-62 A-77625.
- Rauscher K. (1963) — Untersuchung von Lebensmitteln. 2 Band. Leipzig. Fachbuchverlag. 205—214.
- Rusiecki T. (1950) — Badania miódów polskich. *Acta Polon. Pharm.* 7: 289—323.
- Rychlik M., Fedorowska Z. (1960) — Badania nad inwertazą miodową. Część I. Modyfikacja metody oznaczania inwertazy miodowej. *Roczniki PZH,* 11 (5): 413—422.
- Rychlik M., Fedorowska Z. (1962) — Badania nad inwertazą miodową. Część II. Aktywność inwertazowa polskich miódów. *Roczniki PZH,* 13 (1): 53—59.
- Schweizerisches Lebensmittelbuch (1937) — Bern. Zimmermann & Cie. A.G. 4 Aufl. 157—162.
- Schormüller J. (1961) — Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin—Göttingen—Heidelberg. J. Springer. 494—500.
- Souci S. W., Fachmann W., Kraut H. (1962) — Die Zusammensetzung der Lebensmittel. II. Nährwert Tabellen. Stuttgart. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H., R-I, 1.*
- Tillmans J., Hollatz J. (1929) — Das Verhalten von Nährstoffen und Lebensmitteln bei hohen Oxydationspotentialen. *Zeitsch. f. Unters. der Lebensmitt.* 57: 489—515.
- Tillmans J. (1930) — Das antiskorbutische Vitamin. *Zeitsch. f. Unters. der Lebensmitt.* 60: 34—44.
- Tillmans J., Kiesgen J. (1927) — Die Formoltitration als Mittel zur Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Lebensmitteln. *Zeitsch. f. Unters. der Lebensmitt.* 53: 131—137.

АНАЛИЗ МЕДОВ ФАЛЬСИФИЦИРОВАННЫХ САХАРНЫМ СИРОПОМ

Мечислав Рыхлик, София Федоровска

Исследовано 30 образцов рыночного меда фальсифицированного сахарным сиропом, повторяя анализ после 3, 6 и 12 месяцев. В сомнительных случаях оценку меда следует основывать на расширенном анализе. Кроме показателей обычной медовой нормы, следует дополнительно определить содержание золы, содержание азотных веществ, произвести реакцию Лунда, а также формоловый и хлораминовый анализ.

ANALYSIS OF HONEY ADULTERATED WITH SUGAR SYRUP

Mieczysław Rychlik and Zofia Fedorowska

It were tested 30 samples of market honey, adulterated with sugar syrup and latter reanalysing them after 3, 6 and 12 months. In the cases of doubtful determination the estimation of honey should be based on a wider analysis. Besides the indicators of honey standard, one should indicate the additional contents of ash, nitrogen substances and make Lund's reaction as well as chloramine and formalin titration.