

W P Ł Y W R Ó Ż N Y C H M E T O D D E K R Y S T A L I Z A C J I N A W A R T O Ś Ć L I C Z B Y D I A S T A Z O W E J O R A Z Z A W A R T O Ś Ć 5 - H Y D R O K S Y M E T Y L O F U R F U R A L U W M I O D A C H P S Z C Z E L I C H

Jolanta Piekut, Maria Borawska*

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, Katedra Maszyn i Urządzeń Przemysłu
Spożywczego, ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok; e-mail: piekutj@cksr.ac.bialystok.pl

*Akademia Medyczna w Białymstoku, Samodzielna Pracownia Bromatologii,
ul. Kilińskiego 1, 15-230 Białystok; e-mail: borawska@cksr.ac.bialystok.pl

Data nadesłania - 9 marzec 2000

S t r e s z c z e n i e

Celem pracy była ocena wpływu procesu dekrystalizacji naturalnego miodu pszczelego na wartość liczby diastazowej i zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu. Dekrystalizację przeprowadzono następującymi metodami: termostatowania, z zastosowaniem mikrofal, z zastosowaniem nowego urządzenia do topienia miodu (Wniosek patentowy Politechniki Białostockiej P.323691 z dnia 10.12.1997r.),.

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że dekrystalizacja miodu w urządzeniu testowanym wykazuje najmniejsze zmiany wartości liczby diastazowej oraz zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu w badanych miodach pszczelich.

Słowa kluczowe: miód pszczeli, dekrystalizacja, liczba diastazowa,
5-hydroksymetylofurfural.

W S T Ę P

W czasie dłuższego składowania w naturalnym miodzie pszczelim zachodzą zmiany fizykochemiczne i zaczyna on krystalizować; przesycony roztwór cukrów przechodzi z fazy płynnej (tj. patoki) w fazę stałą tzw. krupiec. Czas, w którym miód pozostaje w fazie płynnej zależy od wielu czynników (B a d e i A.Z.M., S h a w e r M.B. 1990; S k o w r o n e k W. i in. 1994); zarówno związanych ze składem miodu (zawartości wody, glukozy, fruktozy i dekstryn) jak i zewnętrznych, do których należy przede wszystkim temperatura. W obrocie handlowym preferowany jest miód płynny, bez oznak krystalizacji. Uzyskanie takiego miodu jest możliwe po uprzednim podgrzaniu. Nieodpowiednio przeprowadzona dekrystalizacja miodu może znacznie obniżyć aktywność enzymu α -amylazy (określanej liczbą diastazową), i powodować wzrost zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu,

czyli zmienić jego wymagania fizykochemiczne określone przez Polską Normę „Miód pszczeli” (Bogdanov S. 1994; Ghazalli H.M. i in. 1994; Garcia A. i in. 1994; Rybak-Chmielewska H. i in. 1996) oraz zniszczyć jego właściwości antybakteryjne (Allen K. i in. 1991; Leszczyńska-Fik A., Fik M. 1993; Rybak-Chmielewska H., Szczęśna T. 1999).

Celem pracy była ocena wpływu procesu dekrystalizacji na jakość i wartość zdrowotną naturalnego miodu pszczelego, prowadzonego przy pomocy następujących metod: termostatowania, z zastosowaniem mikrofał, z zastosowaniem nowego urządzenia do topienia miodu pszczelego i innych produktów wrażliwych na wpływ temperatury (Wniosek patentowy Politechniki Białostockiej P.323691, z dnia 10.12.1997 r.).

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły 43 próby miodów pszczelich, następujących odmian: akacjowych (6 prób), gryczanych (7 prób), lipowych (6 prób), rzepakowych (6 prób), wrzosowych (6 prób), wielokwiatowych (6 prób) oraz spadziowych (6 prób). Miody pochodzą z różnych regionów kraju, zostały zakupione w handlu białostockim. Z przebadanych 43 prób miodów 22 próby czyli 51% nie spełniały wymagań fizykochemicznych poszczególnych parametrów wg Polskiej Normy PN-88/A-77626 „Miód pszczeli”.

Dekrystalizacji poddano 21 prób uprzednio badanych naturalnych miodów pszczelich o wartości liczby diastazowej powyżej 8,3 i zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu poniżej 3 mg/100g, spośród analizowanych partii miodu.

Dekrystalizacja miodu w cieplarni laboratoryjnej. Próby miodów termostatowano w cieplarni laboratoryjnej w temperaturach: 45, 50, 55, 60, 65, 70 i 75°C do momentu całkowitej dekrystalizacji. Czas termostatowania próbek wynosił od 2 do 4 godzin.

Dekrystalizacja miodu w mikrofałowce laboratoryjnej. Próby miodów ogrzewano w mikrofałowce laboratoryjnej przez 5-11 sekund, uzyskując temperatury: 45, 50, 55, 60, 65, 70 i 75°C.

Dekrystalizacja miodu w urządzeniu testowanym (wniosek patentowy Politechniki Białostockiej P.323691 z dnia 10.12.1997r.).

Specyfiką urządzenia testowanego (Bakier S. 1997) jest skrócenie czasu przebywania miodu w strefie wysokiej temperatury do niezbędnego minimum, związanego z czasem przemiany fazowej krupiec - faza płynna. Próby miodów dekrystalizowano w temperaturach: 45, 50, 55, 60, 65, 70 i 75°C. Czas kontaktu miodu z czynnikiem grzejącym wahał się od 30 sekund do 5 minut w zależności od temperatury.

Do oceny metod dekrystalizacji wybrano temperaturę 75°C, w której następowała całkowita dekrystalizacja badanych miodów w urządzeniu testowanym w czasie 30 sekund.

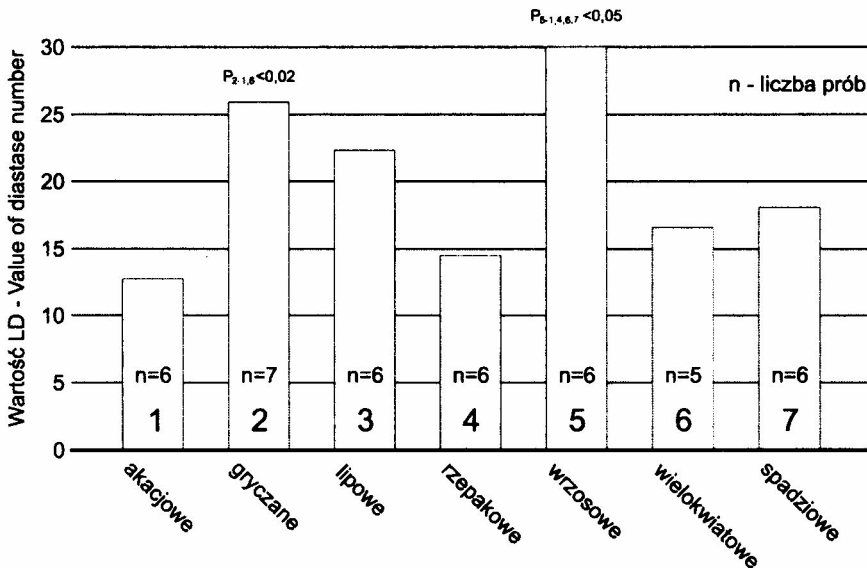
W badanych miodach przed i po dekrystalizacji określano wartość liczby diastazowej oraz zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu zgodnie z Polską Normą PN-88/A-77626 „Miód pszczeli”.

Analiza statystyczna. Otrzymane wyniki badań opracowano za pomocą programu STATISTICA, Versja 5 '97, zgodnie z zasadami wnioskowania statystycznego wykorzystując test t-Studenta dla danych zależnych i wyznaczono wartości średnie, błędy standardowe oraz istotności statystyczne dla $p < 0,05$.

WYNIKI BADAŃ

Zmiany wartości LD w miodach pszczelich poddanych dekrystalizacji.

W badanych miodach przed dekrystalizacją najniższą średnią wartość liczby diastazowej wykazano w miodach akacjowych - wynosiła ona 12,7, najwyższą natomiast w miodach wrzosowych - 29,5 (Ryc.1.). W pozostałych odmianach miodów średnia wartość LD wynosiła: w gryczanych - 25,6; w lipowych - 22,4; w rzepakowych - 14,6; w wielokwiatowych - 16,4; w spadziowych - 17,7.

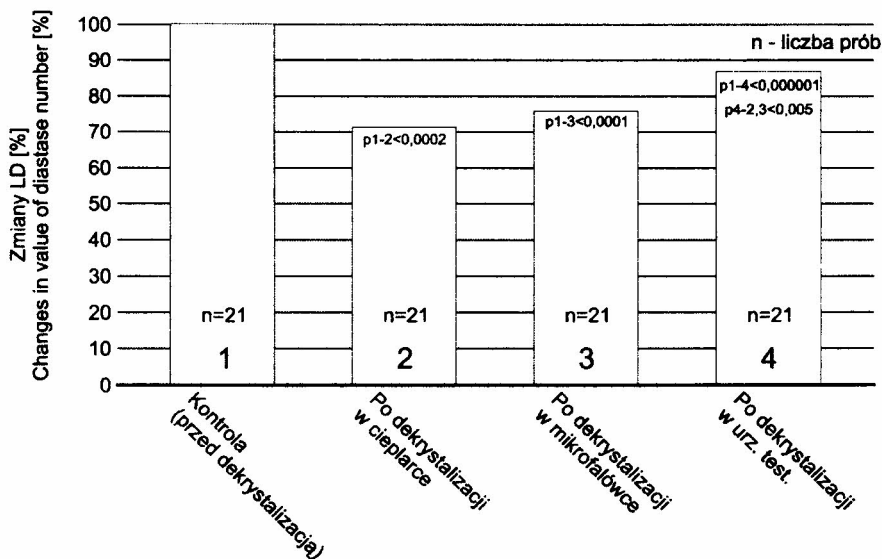


Ryc.1. Wartość liczby diastazowej w badanych miodach pszczelich.

- The value of diastase number in bee honeys.

- (1) acacia, (2) buckwheat, (3) lime, (4) colza, (5) heather, (6) multifloral, (7) honeydew

Badania wykazały, że w miodach poddanych dekrystalizacji początkowa średnia wartość LD = 24,5 zmniejszyła się o 29% w cieplarni laboratoryjnej, 24,7% w mikrofalówce laboratoryjnej i 12,6% w urządzeniu testowanym w porównaniu do próby kontrolnej (przed dekrystalizacją) (Ryc.2.).



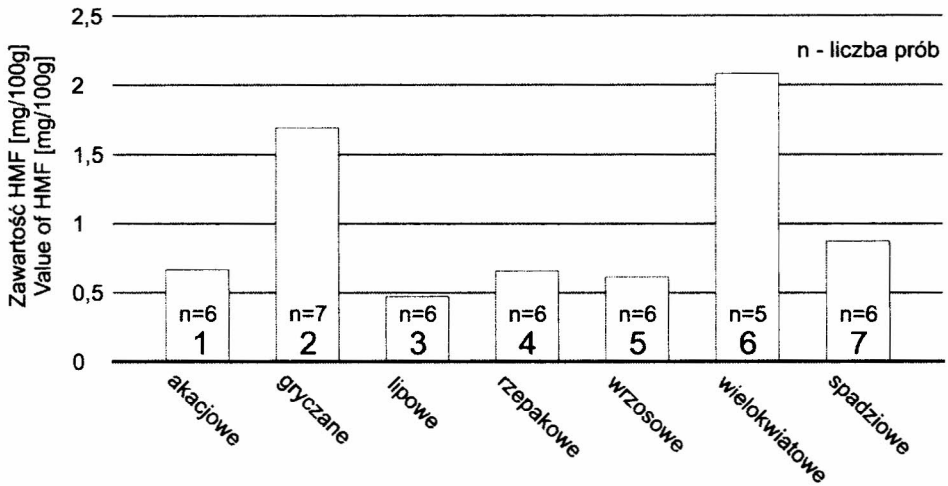
Ryc.2. Zmiany wartości *liczby diastazowej (LD)* w badanych miodach pszczelich po dekrystalizacji.

- The changes value of diastase number in bee honeys after decrystallization.
- (1) control (before the decrystallization), (2) after decrystallization in incubator (thermostating) (3) after decrystallization in microwave,
- (4) after decrystallization in the tested device

Zmiany zawartości HMF w miodach pszczelich poddanych dekrystalizacji.

W pracy wykazano najniższą średnią zawartość HMF w miodach lipowych - 0,46 mg/100g, a najwyższą w miodach wielokwiatowych - 2,15 mg/100g (Ryc.3.). W pozostałych odmianach miodów wykazano następujące średnie zawartości HMF: w akacjowych - 0,68 mg/100g, w gryczanych - 1,68 mg/100g, w rzepakowych - 0,67 mg/100g, we wrzosowych - 0,64 mg/100g, w spadziowych - 0,83 mg/100g.

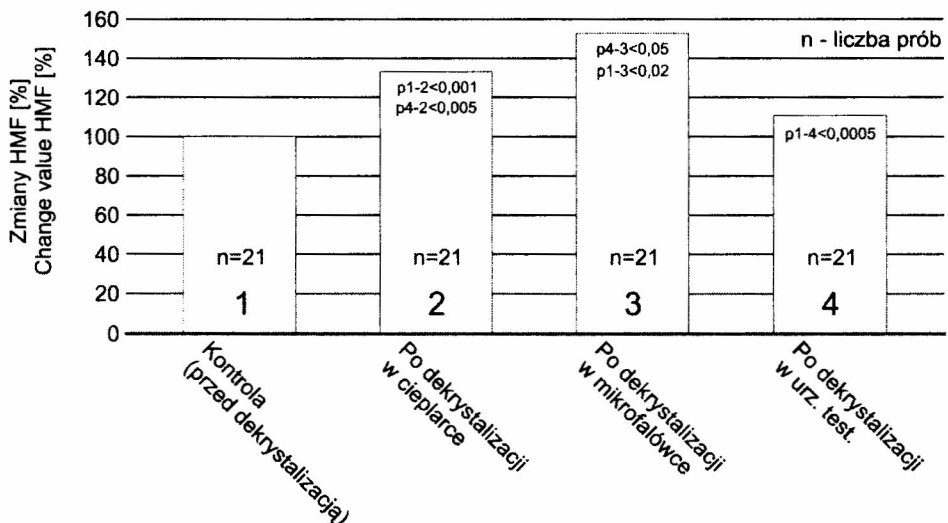
W miodach poddanych dekrystalizacji wykazano wzrost średniej zawartości początkowej HMF = 0,293 mg/100g o 36,8% w cieplarni laboratoryjnej, 47,8% w mikrofalówce laboratoryjnej, 10,6% w urządzeniu testowanym w odniesieniu do próby kontrolnej (przed dekrystalizacją) (Ryc.4.).



Ryc.3. Zawartość *5-hydroksymetylofurfuralu (HMF)* [mg/100g] w badanych miodach pszczelich.

- The value of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in bee honeys.

(1) acacia, (2) buckwheat, (3) lime, (4) colza, (5) heather, (6) multifloral, (7) honeydew



Ryc.4. Zmiany zawartości *5-hydroksymetylofurfuralu (HMF)* w badanych miodach pszczelich po dekrystalizacji.

- The changes value of 5-hydroxymethylfurfural in bee honeys after decrystallization.

(1) control (before the decrystallization), (2) after decrystallization in incubator (thermostating), (3) after decrystallization in microwave, (4) after decrystallization in the tested device

DYSKUSJA

Miody w pełni dojrzałe, aktywne i nie podgrzane mają LD powyżej 17,9; miody słabo aktywne 8,3-17,9. Miody o LD poniżej 8,3 uważa się za niepełnowartościowe i nie nadające się do obrotu handlowego. W badanych partiach miódów wykazano najniższą aktywność w miodach akacjowych (8,3-17,9), a najbardziej aktywne okazały się miody wrzosowe o LD od 23,8-38,5 (Ryc.1.). Powodem niskiej wartości LD może być: zafałszowanie miódów sztucznym inwertem, przegrzanie podczas dekrystalizacji, ewentualnie nadmierna ilość nektaru podczas zbierania go przez pszczoły (Bornus L. 1986; Sancho M.T. i in. 1992; Wojtacki M. 1988).

Przeprowadzone badania oceny ogólnej analizowanych miódów pszczelich pozwoliły na wybór 21 miódów o wysokiej i średniej liczbie diastazowej LD = 13,9 oraz zawartości HMF = 1,6 mg/100g. Do oceny wpływu procesu dekrystalizacji na jakość miodu wytypowano wyniki badań miódów ogrzewanych w temperaturze 75°C w mikrofalówce laboratoryjnej, cieplarni laboratoryjnej oraz urządzeniu testowanym. W niższych temperaturach zmiany wartości LD i zawartości HMF były mniejsze, ale miody nie ulegały całkowitej dekrystalizacji.

Najmniejsze zmiany wartości LD wykazano w miodach ogrzewanych w urządzeniu testowanym, niższe o 12,6% w stosunku do próby kontrolnej (tzn. do wartości LD przed dekrystalizacją), największe natomiast w przypadku ogrzewania miódów w cieplarni laboratoryjnej - spadek o 29,9% w odniesieniu do próby kontrolnej (Ryc.2.). Analiza statystyczna otrzymanych wyników wykazała, że średnie błędy względne wyników otrzymanych w urządzeniu testowanym mieściły się w granicach rozrzutu pomiarów w odniesieniu do próby kontrolnej. Poza tym analiza statystyczna otrzymanych wyników wykazała, że wartości LD po dekrystalizacji miódów pszczelich w urządzeniu testowanym są istotnie wyższe niż po dekrystalizacji w cieplarni i mikrofalówce (Ryc.2.). Także najmniejsze zmiany zawartości HMF wykazano w miodach dekrystalizowanych w urządzeniu testowanym; były one wyższe o 10,6% (Ryc.4.) w stosunku do próby kontrolnej (tzn. do zawartości HMF przed dekrystalizacją). W przypadku ogrzewania miódów w cieplarni laboratoryjnej zawartość HMF wzrosła średnio o 36,8%, a w mikrofalówce - o 47,2% w odniesieniu do próby kontrolnej (Ryc.4.). Zawartość HMF w dekrystalizowanych miodach pszczelich w urządzeniu testowanym była istotnie niższa niż w próbkach dekrystalizowanych w cieplarni laboratoryjnej i mikrofalówce laboratoryjnej.

Polska Norma „Miód pszczeli” PN-88/A-77626 określa dopuszczalne stężenie HMF - nie więcej niż 3 mg w 100 g miodu. W badanych próbkach najniższe średnie zawartości HMF wykazano w miodach lipowych średnio 0,46 mg/100g., a najwyższe w wielokwiatowych średnio 2,15 mg/100g

produktu. Wyższe zawartości HMF, przekraczające granicę normy, mogą świadczyć o: złych warunkach przechowywania, przegrzaniu miodu podczas jego dekrystalizacji lub też zafałszowaniu miodu inwertem po hydrolizie kwasowej sacharozy, jeżeli HMF przekroczy 20 mg/100g miodu. HMF powstaje podczas rozkładu glukozy i fruktozy, reakcja ta zachodzi nawet w temperaturze pokojowej (Espinosa M.A. i in. 1993; Ghoshdastidar N. Charkrabarti J. 1992; Juarez S.A., Valle V.P. 1995, Rybak-Chmielewska H. i in. 1996). W związku z powyższym zaleca się dłuższe przechowywanie miodów pszczeleń w temperaturze 4-8°C (Rybak-Chmielewska H. i in. 1996; Skowronek W. i in. 1994) ze względu na znacznie wolniejszy wzrost zawartości HMF oraz zdecydowanie powolniejszą inaktywację enzymów.

Do dekrystalizacji miodu pszczelego stosuje się różnego rodzaju ogrzewanie. W przypadku zastosowania urządzeń, gdzie miód ma bezpośredni kontakt z czynnikiem grzejącym może nastąpić miejscowe przegrzanie produktu i związane z tym obniżenie jego wartości odżywczych.

Bogdanov S. (Bogdanov S. 1994) ogrzewał krupiec za pomocą spirali o temperaturze 50 i 70°C. Roztopiony miód miał odpowiednio niższą temperaturę 33 i 45°C. Wartość liczby diastazowej w pierwszym przypadku zmniejszyła się z 22,9 do 21,6 (czyli o 6%), a zawartość HMF nie uległa zmianie. Natomiast w drugim przypadku LD zmniejszyła się z 16,2 do 14,6 (tzn. o 10%), a zawartość HMF wzrosła z 0,45 do 2,10 mg/kg (tj. 367%).

Skowronek W. i in. ogrzewali miód w temperaturach 60, 65, 70, 75 i 80°C przez 15 minut. Zawartość HMF wzrastała w miarę podwyższania temperatury dekrystalizacji miodu. Wartość LD uległa natomiast nieznacznym zmianom (Skowronek W. i in. 1994).

Nikic B.D. (Nikic B.D. i in. 1989) i Ghazalli H.M. (Ghazali H.M. i in. 1994) ogrzewali próbki miodów w mikrofalówce. Jest to metoda szybkiej dekrystalizacji miodu, ale powoduje znaczny wzrost zawartości HMF oraz zmniejszenie się wartości LD. Zakres obserwowanych zmian jest jednak uzależniony od wartości początkowych omawianych parametrów.

Proces dekrystalizacji miodu na większą skalę jest najczęściej kilkustopniowy. Wstępnie krupiec ogrzewa się w temperaturze 40°C w celu rozluźnienia jego konsystencji (umożliwia to jego przelanie), a następnie całość umieszcza się w pomieszczeniu termostatowanym lub kąpieli wodnej o temperaturze 50-60°C (Bornus L. 1986; Wojtacki M. 1989). Czasem w celu usunięcia zarodków krystalizacji płynny miód filtruje się jeszcze przez sita o bardzo małych oczkach (Devroye H. 1990; Skowronek W. i in. 1994). Taka technologia usuwa nie tylko resztki kryształków, ale również na sitach pozostają ziarenka pyłku roślin, z których pszczoły zbierały nektar.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że dekrystalizacja miodu w testowanym w pracy urządzeniu do topienia miodu pszczelego i innych produktów wrażliwych na wpływ temperatury (wg wniosku patentowego P.323691 Politechniki Białostockiej z dnia 10.12.1997r.) powoduje najmniejsze zmiany wartości liczby diastazowej i zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu w porównaniu do innych badanych metod - termostatowania w cieplarni i dekrystalizacji w mikrofalówce.

LITERATURA

- Allen K.L., Molan P.C., Reid G.M. (1991)- A survey of the antibacterial activity of some New Zealand honeys, *J. Pharm. Pharmacol.*, 43:817.
- Badei A.Z.M., Shower M.B. (1990)- Retardation of honey granulation by heat treatment, *J. Food Sci.*, 18(1-3):221-231.
- Bakier S. (1997)- Wniosek patentowy P.323691 z dnia 10.12.1997 r, Politechnika Białostocka, Białystok.
- Bogdanov S. (1994)- Liquefaction of honey with Melitherm and Jakel campings melting equipment, *Bienanwelt*, 36(12):286-289.
- Bornus L. (1986)- Miód od producenta do konsumenta, Poznań, PWRiL.
- Devroye H. (1990)- Etude comparative de la degradation du miel lors de sa liquefaction par traitement á l'étuve et au micro-ondes, *Abeille de France et l'Apic.*, 753:418-420.
- Espinosa Mansilla A., Munoz De La Pena A., Salinas F. (1993)- Semiautomatic determination of furanic aldehydes in food and pharmaceutical samples by a stopped-flow injection analysis method, *J. AOAC Int.*, 76(6):1255-1261.
- Garcia A., Varcancel M., Fernandez M.J., Herrero C., Latorre M.J., Messas J.M. (1994)- Effect of packing on the quality of honeys from Galicia, *Ind. Conserv.*, 69(4):353-357.
- Ghazali H.M., Tan Chew Ming, Hashim D.M. (1994)- Effect of microwave heating on the storage and properties of stafruit honey, *ASEAN Food J.*, 9(1):30-35.
- Ghoshdastidar N., Charkrabarti J. (1992)- Studies of hydroxy methyl furfural formation during storage of honey, *J. Food Sci. Technol.*, 29(6):399-400.
- Juarez Salomo A., Valle Vega P. (1995)- Hydroxymethyl-furfuraldehyde thermogeneration as honey quality parameter, *Technol. Aliment.*, 30(6):13-17.
- Leszczyńska-Fik A., Fik M. (1993)- Właściwości antybakteryjne niektórych miódów i wpływ ogrzewania na ich trwałość, *Med. Weter.*, 49:9.

- Nikić B.D., Stevović L.S., Petrović D.N. (1989)- α -amylase activity and hydroxymethylfurfural content of honey decrystallized by microwave radiation, *Hraana Ishrana*, 30(1):5-7.
- POLSKA NORMA PN-88/A-77626 Miód pszczeli.
- Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T. (1996)- Podstawowe zagadnienia jakości miodu, Instytut Sadownictwa i Kwiaciarnictwa Oddział Pszczelnictwa, Puławy.
- Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T. (1999)- Właściwości inhibitoryczne miodu, Sympozjum: Jakość zdrowotna żywności i żywienia, Białystok.
- Sancho M.T., Muniategui S., Huidoro J.F., Lozano J.S. (1992)- Aging of honey, *J. Agric. Food Chem.*, 40(1):134-138.
- Skowronek W., Rybak-Chmielewska H., Szczęsna T., Pidek A. (1994)- Wpływ czynników opóźniających krystalizację miodu na jego jakość, *Pszczel. Zesz. Nauk.*, 75-83.
- Wojtacki M. (1988)- Produkty pszczele i przetwory miodowe, Warszawa, PWRiL.
- Wojtacki M. (1989)- O krystalizacji miodu i metodach otrzymywania miodów śmietankowych, *Pszczelarstwo*, 3:14-16.

INFLUENCE OF WARIUS DECRISTALLIZATION ON DIASTASE NUMBER AND 5-HYDROKXYMETHYLFURFURAL IN BEE HONEYS

J. Piekut, M. Borawska*

S u m m a r y

Apart from the requirements of Polish Standard PN-88/A-77626 concerning natural honey, there is one more requirement - the one made by the consumer. Honey intended for trade should be liquid and without any traces of crystallisation. Obtaining such honey is only possible after previous heating. In this study the use of parameters determining physicochemical properties of bee honey was analysed for the evaluation of its decrystallization process.

The aim of the study was to determine the influence of natural bee honey decrystallization process carried out by various methods: thermostating, with the use of microwaves, with the use of a new device for melting honey (Patent Application Technical University in Białystok P. 323691 of 10 December 1997), 5-hydroksymetylfurfural and diastase number.

The test material consisted of 43 samples of various honey types. The botanical origins of the honeys were: acacia (6 samples), buckwheat (7 samples), lime (6 samples), colza (6 samples), heather (6 samples), 5 multifloral samples and 6 honeydew samples.

Results obtained from the analysis of the honeys lead to the conclusion that the decrystallization of honey in the tested device (Patent Application P.323691 of 10 December 1997) indicates the smallest changes in the value of diastase number and in the content of 5-hydroxymethylfurfural .

Keywords: bee honey, decrystallization, diastase number, 5-hydroxymethylfurfural.

Praca wykonana w ramach pracy statutowej Politechniki Białostockiej Nr S/WM/1/96 oraz programu badawczego Akademii Medycznej w Białymstoku Nr AMB 4-16747.