

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie zgodności z normą PN-88/A-77626 elektrochemicznych właściwości wybranych miodów

Research the compliance with the PN-88 / A-77626 standard for electrochemical properties of the selected honeys

Magdalena Molenda, Karolina Sowińska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy badaniu poddane zostały cztery miody dostępne w sprzedaży na terenie Polski: miód słonecznikowy, rzepakowy, mniszkowy i spadziowy. Spełnianie przez miód konkretnych parametrów zgodnych z normą, krajowymi ustawami oraz dyrektywą europejską jest warunkiem dopuszczenia ich do sprzedaży. Stąd przeprowadzono potencjometryczne pomiary pH oraz badania konduktywności 20% roztworów miodów pod kątem zgodności tych parametrów z normą „Miód pszczeli”. Badania wykazały zgodność z parametrami normowymi w dopuszczalnym zakresie niepewności. Miód słonecznikowy oraz mniszkowy nie uwzględnione jako odrębne rodzaje miodu w normie, wykazywały pH w zakresie dopuszczalnego zakresu kwasowości dla miodów nektarowych, a ich przewodność również mieściła się w normowych wymaganiach. Stwierdzono, że miód rzepakowy ma znacznie niższą wartość pH niż przewiduje norma, to samo tyczy się przewodności, również niższej niż dolny próg zakładany przez normę. Może to być przedmiotem kolejnych badań, aby stwierdzić, czy miód ten nie był domieszkowany miodem sztucznym, bądź nie zawierał przerobionego przez pszczoły inwertu.

ABSTRACT: This study covers four honeys available for sale in Poland: sunflower honey, rapeseed honey, dandelion honey and honeydew honey. Honey have to fulfil the specific parameters in accordance with the standard, national laws and the European directive. This is a requirement for its approval for sale. In that paper the potentiometric measurements of pH and conductivity were done on 20% water solutions of honey were carried out in terms of compliance of these parameters with the "Honey" standard. The tests showed compliance of the standard parameters within the acceptable uncertainty range. Sunflower and dandelion honey, not included as separate types of honey in the standard, showed a pH within the acceptable acidity range for nectar honeys, and their conductivity was also within the standard requirements. It was found that Rapeseed honey has much lower pH value than the norm, and the same applies to conductivity - also lower than the lower threshold assumed by the standard. This may be the subject for further studies to determine whether the honey was not admixed with artificial honey or did not contain invert processed by bees.

Słowa kluczowe: miód słonecznikowy, miód rzepakowy, miód spadziowy, miód mniszkowy, elektrochemia, przewodność miodów, pH miodów

1. Wstęp

Miód jest znaną od wieków substancją słodzącą, posiadającą poza walorami smakowymi także właściwości lecznicze - przykładowo, w procesie leczenia owrzodzeń żylnych [1]. Miody można podzielić na dwie główne grupy ze względu na pochodzenie. Są to miody spadziowe, czyli miody ze spadzi iglastej bądź spadzi liściastej lub miody nektarowe. W zależności od tego z jakich kwiatów zostały zebrane, taką otrzymują nazwę. Miody nektarowe produkowane są przez pszczoły (gat. *Apis mellifera*) - poprzez zebranie i przetworzenie nektaru kwiatowego z okolicznych roślin miododajnych. Kolejno przetworzony nektar jest odwadniany i deponowany w plastrach oraz pozostawiony do dojrzewania [2]. Miody spadziowe powstają poprzez pobranie przez pszczoły wydzielin owadów z rzędu pluskwiaków równoskrzydłych - te pobierają, jako pokarm bogate w cukry soki z drzew iglastych i liściastych. Z racji wysokiej ilości soków obecnych w pobieranym pokarmie,

nieprzetrawiony przez nie nadmiar wydalają w postaci tzw. rosy miodowej na liście drzew. Tę rosę pszczoły pobierają jako pokarm i przetwarzają w swoim organizmie na miód spadziowy deponowany w plastrach [3].

Aby miód, jako gotowy produkt, mógł zostać wprowadzony do sprzedaży handlowej, niezbędne jest, aby spełniał szereg kryteriów jakościowych. Zgodność z wytycznymi może stanowić dowód, że badany miód nie jest zafałszowany dodatkami, bądź wyprodukowany nie na podstawie pobranego z kwiatów nektaru, a poprzez przerobienie przez pszczoły inwertu, którym są one dokarmiane dla zwiększenia zasobności pasiek. Poprzez kontrolę tych parametrów możemy również sprawdzić czy badana próbka nie jest tzw. miodem sztucznym, czyli powstałym w przemysłowym procesie inwersji sacharozy dokonany przez człowieka, nie przez pszczoły [4]. Parametry stosowane do określania jakości miodu określa norma PN-88/A-77626, Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 03.10.2003r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu, a także Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 2001/110/WE z dnia 20.12.2001r. odnosząca się do miodu [3, 4, 5].

2. Cel przeprowadzonych badań

Badania miały na celu sprawdzenie poziomu przewodności elektrycznej oraz stopnia kwasowości wybranych miodów: spadziowego, mniszkowego, słonecznikowego i rzepakowego, w kontekście sprawdzenia zgodności wybranych parametrów z wartościami zawartymi w normie PN-88/A-77626 „Miód pszczeli”. W tym celu przeprowadzono badania konduktometryczne i potencjometryczne rozcieńczonych roztworów miodów. Zdecydowano się na taki dobór rodzajów miodów, ponieważ na temat miodu spadziowego i rzepakowego można uzyskać porównawcze parametry bazując na przeglądzie literaturowym, natomiast miód mniszkowy i słonecznikowy są bardzo rzadko poddawane tego typu badaniom. Pomiaru te mogą mieć znaczący wkład w tworzenie materiału porównawczego do późniejszych badań tego rodzaju miodów.

3. Część badawcza

3.1. Użyte materiały

Do badania wykorzystano ogólnodostępne na terenie Polski miody (**Rysunek 1**):

- miód spadziowy (Pasieka Kazimierza Jakięły z Dukli),
- miód mniszkowy (Pasieka Kazimierza Jakięły z Dukli),
- miód słonecznikowy („Huzar” sp. z o. o., Nowy Sącz, Polska),
- miód rzepakowy (Gospodarstwo Pasieczne „Sądecki Bartnik” sp. z o. o., Stróże, Polska).

Poddawany badaniu miód spadziowy pochodzi z rosy miodowej z drzew z okolic Dukli i jest ogólnodostępnym miodem na rynku polskim. Miód mniszkowy jest pozyskiwany z nektaru kwiatów mniszka lekarskiego – niskiej rośliny łąkowej o żółtych kwiatach. Miód słonecznikowy jest rzadko spotykanym w Polsce miodem nektarowym, pochodzi z kwiatów słonecznika. Jest to miód jasny, ma delikatny smak [6]. Miód rzepakowy jest miodem powszechnie stosowanym, nektarowym, pochodzi z kwiatów rzepaku – rośliny uprawnej kwitnącej w Polsce na przełomie kwietnia i maja.



Rysunek 1. Badane rodzaje miodów: (a) miód spadziowy, (b) miód mniszkowy, (c) miód słonecznikowy oraz (d) miód rzepakowy.

3.2. Przygotowanie próbek

Pozostawienie badanych materiałów w „surowej” formie uniemożliwiłoby przeprowadzenie badań właściwości fizykochemicznych ze względu na ich zbyt wysokie stężenie, dlatego też przed przystąpieniem do pomiarów, próbki rozcieńczono do roztworów 20%-owych. Wybrane rozcieńczenie jest zgodne z przyjętymi w normie PN-88/A-77626 założeniami. Do kolby miarowej o pojemności 100 ml, odważono 20 g miodu (do odważania wykorzystano wagę analityczną firmy RADWAG, o dokładności 0.01 g (**Rysunek 2**), a następnie kolbę dopełniono gorącą wodą destylowaną do objętości 100 ml. Dzięki zastosowaniu gorącej wody destylowanej miód łatwiej się rozpuszczał. Po otrzymaniu klarownej mieszaniny kolby z roztworami odstawiono do ostudzenia do uzyskania temperatury pokojowej. Czynność powtórzono dla każdego rodzaju miodu, uzyskano cztery barwne roztwory (**Rysunek 3**).



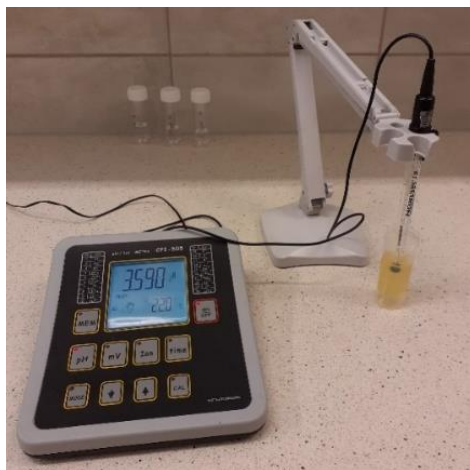
Rysunek 2. Waga analityczna.



Rysunek 3. Zestawienie badanych roztworów (kolejno od lewej: spadziowy, mniszkowy, słonecznikowy, rzepakowy).

3.3. Pomiary właściwości elektrochemicznych

Pomiary elektrochemiczne, zarówno pomiar pH jak również pomiar przewodnictwa elektrycznego, przeprowadzono na wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki (budynek A-3) AGH w Krakowie. Pomiary prowadzono w warunkach temperatury pokojowej (22°C przypadku badań pH, 21.3°C podczas badania przewodności elektrycznej).



Rysunek 4. Stanowisko do pomiaru pH roztworów.



Rysunek 5. Stanowisko do pomiaru przewodnictwa elektrycznego roztworów.

3.3.1. Potencjometryczne pomiary pH

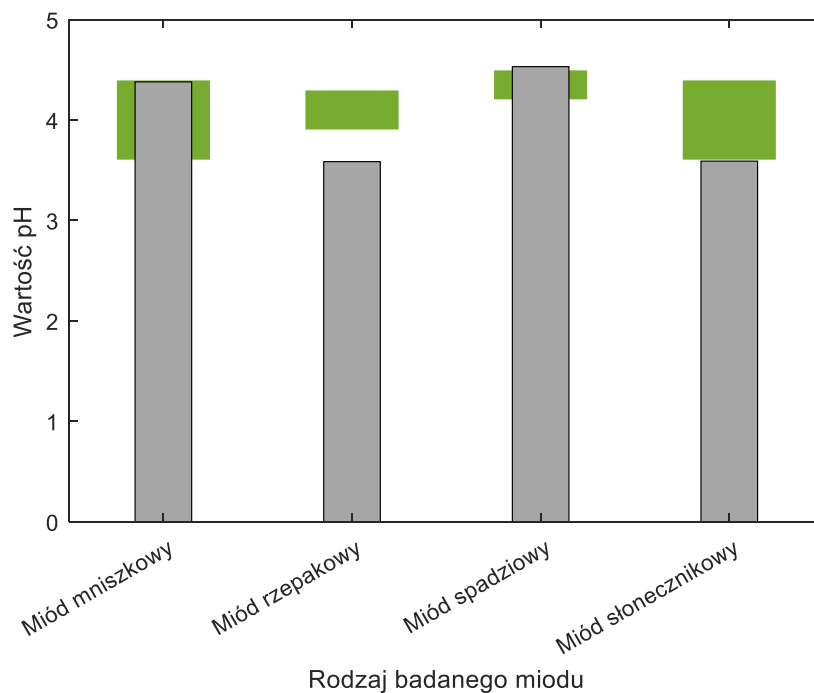
Do pomiaru pH użyto potencjometru firmy ELMETRON, mod. CPI-505 z elektrodą szklaną kombinowaną. Instrument skalibrowano roztworami wzorcowymi o pH równym 4 i 7. Naczynko pomiarowe, przed dokonaniem pomiaru właściwego, omywano roztworem miodu, który kolejno był poddawany badaniu. W celu dokonania pomiaru, zanurzano elektrodę szklaną w naczynku z roztworem miodu (**Rysunek 4**), po ustabilizowaniu się wskazań pHmetru odnotowywano wynik. Dla każdej z rozważanych próbek procedurę powtarzano pięciokrotnie. Przed każdą kolejną próbką elektrodę opłukiwano dwukrotnie wodą destylowaną.

3.3.2. Konduktometryczne pomiary przewodności elektrycznej

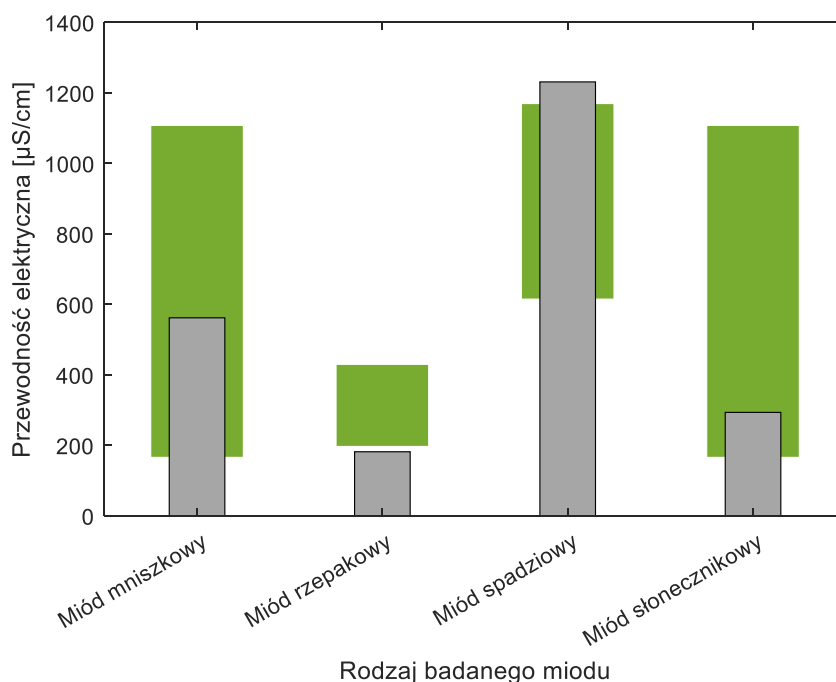
Do pomiaru przewodności elektrycznej użyto konduktometru firmy CRISON, mod. Basic 30. Urządzenie skalibrowano roztworami wzorcowymi NaCl o przewodnościach kolejno: 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 12880 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Po dokonaniu kalibracji, elektrodę przemywano pięciokrotnie wodą destylowaną. Przygotowaną elektrodę umieszczano w naczynku z badanym roztworem miodu (jak przedstawiono na **Rysunku 5**). Przed pomiarem każdego miodu, naczynko pomiarowe omywano pięciokrotnie wodą destylowaną a następnie jednokrotnie roztworem badanego miodu. Dla każdego roztworu pomiar powtarzano trzykrotnie.

4. Dyskusja wyników

W Tabelach 1 i 2 zebrano wyniki badania pH oraz przewodnictwa elektrycznego. Dla każdej serii pomiarów obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności. Wyniki przedstawiono na wykresach (Rysunek 6, 7).



Rysunek 6. Zestawienie wartości pH badanych miodów (polem zielonym zaznaczono zakres odpowiadający wartościom podanym w normie).



Rysunek 7. Zestawienie wartości przewodności elektrycznej badanych miodów (polem zielonym zaznaczono zakres odpowiadający wartościom podanym w normie).

Tabela 1. Wyniki uzyskane podczas badania pH dla czterech próbek miodów.

L.p.	Wartość pH [-]			
	Miód spadziowy	Miód mniszkowy	Miód słonecznikowy	Miód rzepakowy
1	4.564	4.377	3.608	3.597
2	4.538	4.388	3.599	3.585
3	4.528	4.384	3.569	3.582
4	4.518	4.377	3.590	3.583
5	4.513	4.374	3.597	3.585
\overline{pH} [-]	4.532	4.380	3.591	3.586
<i>SD</i> [-]	0.020	0.006	0.013	0.006
Współczynnik zmienności	0.004	0.001	0.004	0.002

Tabela 2. Wyniki uzyskane podczas badania przewodności elektrycznej dla czterech próbek miodów.

L.p.	Przewodność elektryczna [$\mu\text{S}/\text{cm}$]			
	Miód spadziowy	Miód mniszkowy	Miód słonecznikowy	Miód rzepakowy
1	1238	570.0	294.0	182.7
2	1229	560.0	294.0	181.6
3	1227	556.0	293.0	181.6
Średnia przewodność [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1231.333	562	293.667	181.967
<i>SD</i> [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	5.859	7.211	0.577	0.635
Współczynnik zmienności	0.005	0.013	0.002	0.003

Tabela 3 zawiera wycinek wymagań fizykochemicznych, które zostały zamieszczone w normie PN-88/A-77626 „Miód pszczeleli”. Wymagania różnią się w zależności od rodzaju rozpatrywanego miodu. Poniższymi oznaczeniami, zgodnie z normą [5] oznaczono jako:

- N – miody nektarowe,
- NR – miód nektarowy rzepakowy,
- S – miody spadziowe, dodatkowo podzielone na dwie kategorie SL i SI, gdzie:
 - SL - miody ze spadzi liściastej
 - SI - miody ze spadzi iglastej.

Tabela 3. Wybrane wymagania fizykochemiczne zamieszczone w normie PN-88/A-77626.

Wyszczególnienie	Typ miodu			
	N	NR	S	
			SL	SI
Kwasowość pH [-]	3.6 – 4.4	3.9 – 4.3	4.2 – 4.5	4.2 – 4.5
Przewodność właściwa [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	166 – 1108	197 – 430	615 – 1170	615 – 1170

W przypadku badanych miodów, wyróżniamy właściwie dwie grupy – miody nektarowe (miód mniszkowy, słonecznikowy i rzepakowy), gdzie miód rzepakowy wyróżniony jest w normie jako osobny podrodzaj, oraz miód spadziowy. Poniżej w **Tabeli 4** zamieszczono porównanie uzyskanych wyników z wartościami tabelarycznymi.

Tabela 4. Porównanie uzyskanych wartości z wymaganiami normy.

Rodzaj miodu		Wartość pH [-]		Wartość przewodności elektrycznej [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	
		Wyznaczona doświadczalnie	Norma	Wyznaczona doświadczalnie	Norma
Miód spadziowy	Spadziowy	4.532 \pm 0.020	4.2 – 4.5	1231.333 \pm 5.859	>615
	Mniszkowy	4.380 \pm 0.006	3.6 – 4.4	562.000 \pm 7.211	>166
Miody nektarowe	Słonecznikowy	3.591 \pm 0.013	3.6 – 4.4	293.667 \pm 0.577	>166
	Rzepakowy	3.586 \pm 0.006	3.9 – 4.3	181.967 \pm 0.635	>197

Analizując uzyskane wyniki można zauważyć odstępstwa parametrów badanych próbek od wartości zawartych w normie PN-88/A-77626 „Miód pszczeleli”. Miód spadziowy – wartość pH przekracza górną granicę 0.012, co można uznać za dość mały błąd, wynoszący 0.2%, natomiast znaczącą różnicę między wartością normową a rzeczywistością wykazuje miód rzepakowy – aż o 0.314 mniej niż zakłada normowe pH. Jest to rozbieżność ponad 8%. Może to być spowodowane wpływem rozcieńczenia miodu do roztworu 20%. Rosyjscy badacze badając pojemność buforową miodu, wysnuli wniosek, że 100 – krotne rozcieńczenie miodu może spowodować zmianę pH o 0.17 dla miodu spadziowego, a dla miodu nektarowego 0.65. Dlatego na podstawie ich badań można było wysnuć wniosek, aby mierzenie pH miodu odbywało się dla miodów rozcieńczonych w stosunku 1:1 bądź 1:3. Stąd być może czterokrotne rozcieńczenie miodu wpłynęło na wahania jego pH [7]. Niemniej, badania normowo wykonuje się dla roztworów 20-procentowych, co pozwala przypuszczać, że miód rzepakowy, gdzie zaobserwowano najbardziej znaczące rozbieżności, był domieszkowany miodem sztucznym, bądź część miodu pochodziła z przerobionego przez pszczoły inwertu – syropu sacharozowego, którym pszczoły są dokarmiane. Diagnoza ta powodowana jest faktem, że zbyt niska kwasowość miodu jest skutkiem przerobienia przez pszczoły samej sacharozy, zbyt wysoka zaś, jest skutkiem fermentacji miodu [8]. By potwierdzić domieszkowanie miodu, bądź fakt dokarmiania pszczoł, a w konsekwencji zafałszowania jego zadeklarowanych właściwości, należy wykonać szereg badań zgodności pozostałych parametrów z normą.

Poza wartościami pH oraz przewodnictwa elektrycznego konieczne jest zbadanie parametrów takich jak dokładna zawartość H_2O , zawartość cukrów redukujących, sacharozy, wolnych kwasów, laktonów, inwertazy, proliny, zbadanie liczby diastazowej oraz zbadanie miodu pod kątem zawartości

pierwiastków przykładowo arsenu, ołowiu czy miedzi. Wymienione wymagania nie były przedmiotem badań objętych publikacją, jednak dokładne zmierzenie wszystkich normowych parametrów pozwoli na stwierdzenie całkowitej zgodności naturalnego miodu pszczelego z normą „Miód pszczeli”.

Literatura

- [1] B. Kędzia, E. Hołderna-Kędzia, Miód manuka w leczeniu owrzodzeń żyłakowych podudzi, *Postępy Fitoterapii* 3, 2016
- [2] <http://wzp-krakow.pl/poradnik/id/57.html> (stan na dzień: 26.10.2020)
- [3] Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 2001/110/WE z dnia 20 grudnia 2001 r. odnosząca się do miodu
- [4] D. Łuczycka i in., Elektryczne metody wykrywania zafałszowań miodu, *Inżynieria Rolnicza* 5(130), 2011
- [5] Polska norma „Miód pszczeli” PN-88/A-77626.
- [6] <https://www.miod-bartnik.pl/pl/n/33> (stan na dzień: 27.10.2020)
- [7] J. Curyło, H. Rybak, Kwasowość krajowych miodów odmianowych i syropu pszczelego (SP), *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe*, ROK XVII, grudzień 1973
- [8] M. Dżugan, M. Wesołowska, Jakość miodów produkowanych na podkarpaciu, *Oficyna Wydawnicza Zimowit*, Rzeszów 2016