

Analýza fyzikálno-chemických parametrov v mede z hľadiska kvality a autenticity

KRISTÍNA KUKUROVÁ - JOLANA KAROVIČOVÁ - ZLATICA KOHAJDOVÁ
- MARTA KOSTIČOVÁ - VLADIMÍR MASTIHUBA - JARMILA KUKLIŠOVÁ

SÚHRN. V 11 druhoch medu sa stanovili vybrané fyzikálno-chemické parametre. Analyzované medy spĺňali požiadavku na obsah vody, glukózy, fruktózy, tuhých látok nerozpustných vo vode a celkovú kyslosť. Obsah sacharózy v lipovom mede prekročil povolený limit o 0,5 %. Obsah prolínu bol 79 mg.kg^{-1} , čo poukazuje na externý prídavok sacharidov. Obsah sacharózy v lesnom mede prekročil povolený limit o 1,3 % a zistená hodnota elektrickej vodivosti ($0,3208 \text{ mS.cm}^{-1}$) poukázala na zámenu druhu medu. Prídavok hydrolyzátoz škrobu alebo sladových výťažkov sa dokázal v kvetovom viacdruhovom, lesnom a medovicovom mede.

Kľúčové slová: med; falšovanie; kvalita; analýza hlavných komponentov

Fyzikálne a chemické požiadavky na med uvádzaný do obehu sú uvedené vo Výnose MP SR a MZ SR č. 1188/2004-100 z 28. apríla 2004, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR, upravujúca med [1]. V súvislosti so vstupom Slovenska do EU sa týmto výnosom novelizovala 9. hlava Potravinového kódexu SR s cieľom transpozície Smernice Rady č. 2001/110/ES z 20. decembra 2001, vzťahujúcej sa na med [2], ktorá nahradila pôvodnú smernicu EÚ č. 74/409/EHS. Uvedené fyzikálnochemické kritériá pre med sú uvedené v tab. 1.

Potravinový kódex SR ako aj Európska smernica definujú med ako prírodnú sladkú látku, ktorá je produkovaná včelami (*Apis mellifera*) z nektáru rastlín, zo sekrétov živých častí rastlín, alebo z výlučkov hmyzu cicajúceho živé časti rastlín, ktorý včely zbierajú, pretvárajú a obohacujú vlastnými

Ing. Kristína KUKUROVÁ, Doc. Ing. Jolana KAROVIČOVÁ, PhD., Ing. Zlatica KOHAJDOVÁ, PhD., Ing. Marta KOSTIČOVÁ, Ing. Vladimír MASTIHUBA, PhD., Ing. Jarmila KUKLIŠOVÁ, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Katedra potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Korešpondujúci autor: Ing. Kristína KUKUROVÁ, e-mail: kristina.kukurova@stuba.sk

TAB. 1. Fyzikálno-chemické požiadavky na kvalitu medu [1, 2].
 TAB. 1. Physicochemical requirement on the quality of honey [1, 2].

Požiadavka ¹	Med kvetový ²	Med medovicový ³	Med zmiešaný ⁴
fruktóza a glukóza (súčet obidvoch) ⁵ [g/100 g]	min. 60	min. 45	min. 45
sacharóza ⁶ [g/100 g]	max. 5 ^a max. 10 ^b max. 15 ^c	max. 5	max. 5
obsah vody ⁷ [hmot. %]	max. 20 ^a max. 23 ^d max. 25 ^e	max. 20	max. 20
látky nerozpustné vo vode ⁸ [g/100 g]	max. 0,1 (lisovaný med ¹³ : max. 0,5)	max. 0,1 (lisovaný med: max. 0,5)	max. 0,1 (lisovaný med: max. 0,5)
voľné kyseliny ⁹ [mekv*/1000 g]	max. 50 max. 80 ^f	max. 50 max. 80 ^f	max. 50 max. 80 ^f
elektrická vodivosť ¹⁰ [mS.cm ⁻¹]	max. 0,8 ^g	min. 0,8 ^h	-
diastatická aktivita ^{11**} podľa Schadeho stupnice	min. 8 min. 3 ⁱ	min. 8 min. 3 ⁱ	min. 8 min. 3 ⁱ
hydroxymetylfurfural ¹² [mg.kg ⁻¹]	max. 40 max. 80 ^j	max. 40 max. 80 ^j	max. 40 max. 80 ^j

a - všeobecne, b - agát biely (*Robinia pseudoacacia*), lucerna siata (*Medicago sativa*), Mensies Banksia (*Banksia menziesii*), zimolez francúzsky (*Hedysarum*), eukalyptus (*Eucalyptus*), židelník ohybný alebo bahenný (*Eucryphia lucida*, *Eucryphia milliganii*), *Citrus* spp., c - levandula (*Lavandula* spp.), borák lekárske (*Borago officinalis*), d - vres (*Calluna*) v pekárskom mede všeobecne, e - pekársky med z vresu (*Calluna*), f - pekársky med, g - med neuvedený v bode h a okrem výnimiek a zmesi z takýchto druhov medu, h - medovicový a gaštanový med a ich zmesi okrem výnimiek; výnimky: planika (*Arbutus unedo*), vresovec (*Erica*), eukalyptus, lipa (*Tilia* spp.), vres obyčajný (*Calluna vulgaris*), manuka alebo ker rôsolovitý (*leptospermum*), kustovníca cudzia (*Melaleuca* spp.), i - pre med s nízkym prirodzeným množstvom enzýmov (napr. citrusový med) s množstvom hydroxymetylfurfuralu do 15 mg.kg⁻¹, j - med s deklarovaným pôvodom z regiónov s tropickým podnebím a zmesi takýchto medov.

a - in general, b - false acacia (*Robinia pseudoacacia*), alfalfa (*Medicago sativa*), Menzies Banksia (*Banksia menziesii*), French honeysuckle (*Hedysarum*), red gum (*Eucalyptus camadulensis*), leatherwood (*Eucryphia lucida*, *Eucryphia milliganii*), *Citrus* spp., c - lavender (*Levandula* spp.), borage (*Borago officinalis*), d - heather (*Calluna*) and baker's honey in general, e - baker's honey from heather (*Calluna*), f - baker's honey, g - honey not listed in clause h and in exceptions, and blends of these honeys, h - honeydew and chestnut honey and blends of these apart from exceptions; exceptions: strawberry tree (*Arbutus unedo*), bell heather (*Erica*), eucalyptus, lime (*Tilia* spp.), ling heather (*Calluna vulgaris*), manuka or jelly bush (*leptospermum*), tea tree (*Melaleuca* spp.), i - honeys with low natural enzyme content (e. g. citrus honeys) and an hydroxymethylfurfural content of not more than 15 mg.kg⁻¹, j - honeys of declared origin from regions with tropical climate and blends of these honeys, * - milliequivalents acid, ** - diastase activity of honey is the grade of activity of enzyme diastase in the honey. 1 - requirement, 2 - blossom honey, 3 - honeydew honey, 4 - blends of honeydew honey and blossom honey, 5 - fructose and glucose content (sum of both), 6 - sucrose, 7 - moisture content [weight %], 8 - water-insoluble content, 9 - free acid, 10 - electrical conductivity, 11 - diastase activity, 12 - hydroxymethylfurfural, 13 - pressed honey.

špecifickými látkami, ukladajú, zahusťujú, uskladňujú a ponechávajú v plástoch, aby vyzrel [1, 2].

Podľa pôvodu sa med člení na med kvetový, medovicový a zmiešaný (med pochádzajúci z medu kvetového a medu medovicového bez výraznej prevahy jedného z nich) [1, 2]. Kvalita medu je daná jeho botanickým a geografickým pôvodom, od čoho sa odvíja aj jeho obchodná cena [3].

Kvetový med patrí k najrozšírenejším a cenovo najprístupnejším medom. Je to med, ktorý pochádza z nektáru rôznych kvetov z horských a nížinných lúk. Farba kvetového medu môže kolísať od bledej až po bledohnedú [4].

Lesný med pochádza prevažne z oblastí listnatých a zmiešaných lesov. Je vytvorený predovšetkým z nektáru malín, černíc, lúčnych kvetov a medovice stromov. Má výraznú chuť, silnejšiu, avšak príjemnú arómu a tmavohnedú farbu [4].

Medovicový med sa získava hlavne z výlučkov hmyzu cucajúceho rastliny (*Hemiptera*) na živých častiach rastlín alebo zo sekrétov živých častí rastlín [1, 2]. Vyniká svojou arómou, výraznou príjemnou chuťou a tmavou farbou. Pochádza z medovice, ktorá sa tvorí predovšetkým na jedliach, smrekoch a boroviciach, a preto sa tento med nazýva aj med „horský“. Vyznačuje sa vysokým obsahom minerálnych látok [4]. Medovicový med obsahuje oproti kvetovému medu menej glukózy a fruktózy, viac titrovateľných kyselín, minerálnych látok (popola) a dusíka. Vodivosť medovicového medu je vyššia oproti kvetovému medu pre vyšší obsah minerálnych látok a organických kyselín [5].

K základným spôsobom porušenia pravosti medu patrí [6-8]:

- zámena geografického alebo botanického pôvodu,
- zámena druhu (kvetový, zmiešaný, medovicový),
- prídavok sacharózy alebo sacharidových, či škrobových hydrolyzátov,
- prikrmovanie včiel v čase znášky,
- zber nedozretého medu, prídavok a odstraňovanie vody.

Analýza fyzikálno-chemických parametrov ako: kyslosť, obsah sacharidov, pomer fruktózy a glukózy, obsah popola, elektrická vodivosť, obsah látok nerozpustných vo vode, obsah hydroxymetylfurfuralu, aktivita invertázy a diastázy, špecifická hustota, refraktometrická sušina, viskozita, obsah popola (minerálnych látok), obsah prolínu, obsah dusíka, optická otáčavosť a pod. je vhodná na posúdenie kvality a pravosti medu, tiež na identifikáciu botanického pôvodu a druhu medu [7, 9-12]. Na štatistické vyhodnotenie nameraných výsledkov sa využívajú kanonické korelácie, diskriminačná analýza, analýza hlavných komponentov a zhluková analýza [9, 12].

Materiál a metódy

Vzorky

11 vzoriek kvetového viacdruhového, lesného, agátového, lipového, slnečnicového a medovicového medu sa zakúpilo v slovenskej obchodnej sieti. Vzorky pochádzali od rôznych výrobcov. V tab. 2 je zoznam analyzovaných vzoriek medu. Tekutý med sa riedil destilovanou vodou (stupeň riedenia podľa metodiky). Vykryštalizované vzorky medu sa zahriali na vodnom kúpeli v čo najkratšom čase pri teplote do 40 °C. Stekutená vzorka sa vychladila v prúde studenej vody. Zakalené vzorky sa čířili Carrezovými roztokmi.

Sledované fyzikálno-chemické parametre a použité prístroje

- stanovenie refraktometrickej sušiny - Abbeho refraktometer (Carl Zeiss, Jena, Nemecko),
- stanovenie obsahu vody Chatawayovou metódou revidovanou Wedmorem [13] - Abbeho refraktometer (Carl Zeiss, Jena, Nemecko),
- stanovenie pH [14] - Conductometer type OK-104 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko),
- stanovenie redukujúcich sacharidov podľa Lana a Eynona upravené Soxhletom [13],

Tab. 2. Vzorky medu.
Tab. 2. Samples of honey.

Označenie vzorky ¹	Druh medu ²	Výrobca ³
A	kvetový viacdruhový ⁴	Slovenská republika ¹⁰
B	kvetový viacdruhový	Maďarská rep., krajina pôvodu: Argentína ¹¹
C	kvetový viacdruhový	Slovenská republika
D	lesný ⁵	Slovenská republika
E	agátový ⁶	Slovenská republika
F	lipový ⁷	Slovenská republika
G	lesný	Slovenská republika
H	lipový	Slovenská republika
I	agátový	Slovenská republika
J	medovicový ⁸	Slovenská republika
K	slnečnicový ⁹	Slovenská republika

1 - mark of sample, 2 - type of honey, 3 - producer, 4 - blossom - multifloral, 5 - forest, 6 - acacia, 7 - lime, 8 - honeydew, 9 - sunflower, 10 - Slovak Republic, 11 - Hungarian Republic, country of origin: Argentina.

- stanovenie glukózy jodometricky podľa Auerbacha-Bodlándera [15],
- stanovenie fruktózy biosenzorom, ktorý pozostával z: Laboratory digital pH-meter OP 211/1 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko), elektróda zo sklovitého uhlíka skonštruovaná na Katedre potravinárskej technológie STU, Bratislava, SR (Mastihuba a Leporisová), sýtená kalomelová elektróda (Radelkis, Budapešť, Maďarsko), Potenciostat PST-4 (Elektrotechnická fakulta STU, Bratislava, SR), Acidimeter 333 (Druopta, Praha, ČR) a Line recorder TZ 4620 (Laboratorní přístroje, Praha, ČR),
- stanovenie sacharózy podľa Lana a Eynona [13],
- stanovenie obsahu prolínu spektrofotometricky po reakcii s ninhidrínom [16, 17] - UV-Visible spectrophotometer UV-1601 (Shimadzu, Japonsko),
- stanovenie elektrickej vodivosti [13] - Conductometer type OK-102/1 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko),
- stanovenie kyslosti [13],
- stanovenie hydroxymetylfurfuralu fotometricky podľa Winklera s *p*-toluidínom a kyselinou barbitúrovou [13, 16, 17] - Zeiss Specol 11 VEB (Carl Zeiss, Jena, Nemecko),
- stanovenie vo vode nerozpustných látok [13],
- dôkaz porušenia medzi hydrolyzátni škrobu a sladovými výťažkami (Fieho reakcia II) [13].

Na stanovenie fruktózy sa na povrch meracej elektródy nanieslo 10 μl 2% roztoku enzýmu D-fruktózadehydrogenázy so špecifickou aktivitou 28,6 U. mg^{-1} . Po vysušení sa povrch elektródy prekryl dialyzačnou membránou a prichytil umelohmotným krúžkom. Merací roztok sa pripravil z 10 ml 0,04 mol. l^{-1} McIlvainovho tlmivého roztoku s pH 5,0 obsahujúceho 2 mmol. l^{-1} ferikyanidu draselného. Merania sa uskutočnili v miešateľnej nádobke pri laboratórnej teplote. Pracovný potenciál bol +300 mV. Štandardné prídavky roztoku fruktózy (2 mg. ml^{-1}) boli 10 μl . Pri meraniach koncentrácie fruktózy vo vzorkách medu sa do nádobky striedavo pridávalo 10 μl štandardu a 10 μl nariedenej vzorky medu. Pre posúdenie, či bol systém ešte v lineárnej oblasti, sa porovnávali signály štandardu pred a po prídavku meranej vzorky medu.

Vyhodnotenie výsledkov

Výsledky fyzikálno-chemických parametrov sa porovnávali s limitmi uvedenými v Potravinovom kódexe SR [1]. Na redukciu východiskového počtu nameraných premenných sa použila analýza hlavných komponentov (PCA) (program SGWIN, Statgraphics Plus pre Windows, verzia 1.4, Statistical Group Corporation, Maryland, USA).

Výsledky a diskusia

Vo vzorkách kvetového (viacdruhového a jednodruhového - lipového, agátového a slnečnicového), lesného a medovicového medu sa pre posúdenie kvality a autenticity stanovovali tieto fyzikálne a chemické parametre: refraktometrická sušina, obsah vody, pH, vodivosť, obsah kyselín, glukózy, fruktózy, sacharózy, redukujúcich cukrov, látok nerozpustných vo vode, aminokyseliny prolínu a hydroxymetylfurfuralu. Výsledky analýz sú uvedené v tab. 3 a 4.

Všetky vzorky medu vyhovovali požiadavke na obsah kyselín, vody a látok nerozpustných vo vode, ktorá je limitovaná Potravinovým kódexom SR (ďalej PK SR).

Profil sacharidov

Med je prevažne vysoko koncentrovaný roztok zmesi cukrov, najmä glukózy a fruktózy [5]. Profil sacharidov v analyzovaných vzorkách medu je znázornený graficky na obr. 1. Obsah glukózy vo vzorkách medu bol od 30,63 % do 38,04 %. Relatívna smerodajná odchýlka stanovenia glukózy sa pohybovala od 0,30 % do 0,75 %. Najvyšší obsah glukózy mala vzorka slnečnicového medu (38,04 %). Nízkym obsahom glukózy sa vyznačovala vzorky agátového medu E a I (32,65 % a 30,63 %), takisto aj vzorky lipového medu F a H (31,71 % a 33,07 %), lesného medu D a G (32,16 % a 32,3 %) a medovicového medu J (32,70 %). Obsah fruktózy bol od 35,71 % do 43,50 % s relatívnou smerodajnou odchýlkou stanovenia od 0,35 % do 5,08 %. Vysoký obsah fruktózy mali vzorky kvetového-viacdruhového medu A, B a C (40,59 %, 41,50 % a 43,50 %), vzorky agátového medu E a I (42,71 % a 40,00 %) a vzorky lesného medu D a G (41,33 % a 42,05 %). Najnižší obsah fruktózy obsahovala vzorka medovicového medu J (35,71 %).

V analyzovaných vzorkách sa stanovil obsah redukujúcich sacharidov od 66,23 hmot. % do 72,05 hmot. %. PK SR uvádza limit na minimálny obsah súčtu fruktózy a glukózy pre kvetový med 60 g/100 g a pre medovicový a zmiešaný med 45 g/100 g. Súčet glukózy a fruktózy pre analyzované vzorky medu je uvedený v tab. 4 a dosahoval hodnoty od 68,40 g/100 g do 78,62 g/100 g.

Pomer fruktózy a glukózy v pravom mede má byť vyšší ako 1 [18, 11]. V analyzovaných vzorkách medu dosahoval hodnoty od 1,036 do 1,308. Najnižší pomer fruktózy a glukózy sa stanovil v slnečnicovom mede (1,036) a najvyšší v agátovom mede (1,306 a 1,308).

Obsah sacharózy v mede dosahoval hodnoty od 2,80 hmot. % do 6,29 hmot. %. Relatívna smerodajná odchýlka stanovenia bola od 1,79 %

TAB. 3. Výsledky analýzy fyzikálno-chemických parametrov vo vzorkách medu.
TAB. 3. Results of the analysis of physicochemical parameters in the samples of honey.

Vzorka medu ¹	pH	kyslosť ² [mekv.kg ⁻¹]	obsah vody ³ [hmot. %]	refraktometrická sušina ⁴ [%]	prolín ⁵ [mg.kg ⁻¹]	vodivosť ⁶ [mS.cm ⁻¹]	látky nerozpustné vo vode ⁷ [%]	HMF [mg.kg ⁻¹]
A (kvetový viacdruhový)	4,1	7,10	18,96	79,4	169	0,1318	0,015	68,7
B (kvetový viacdruhový)	3,6	19,46	19,12	79,2	339	0,2439	0,003	1,1
C (kvetový viacdruhový)	3,9	16,71	15,92	82,3	520	0,3877	0,009	13,6
D (lesný)	4,3	20,84	15,92	82,3	591	0,6556	0,027	11,7
E (agátový)	3,9	9,39	16,16	82,2	246	0,1727	0,006	10,7
F (lipový)	4,5	6,18	17,32	81,0	79	0,3208	0,003	50,5
G (lesný)	3,9	12,82	15,64	82,6	356	0,2517	0,020	69,1
H (lipový)	4,1	18,86	16,93	81,4	461	0,4406	0,021	10,1
I (agátový)	3,8	10,96	16,32	82,0	218	0,1459	0,013	14,0
J (medovicový)	4,3	34,74	15,50	82,7	821	0,9870	0,015	3,1
K (slnčnicový)	3,7	14,80	18,84	81,2	320	0,2806	0,017	52,1
Interval ⁸	3,6–4,5	6,18–34,74	15,50–19,12	79,2–82,7	79–821	0,1318–0,9870	0,003–0,027	1,1–69,1

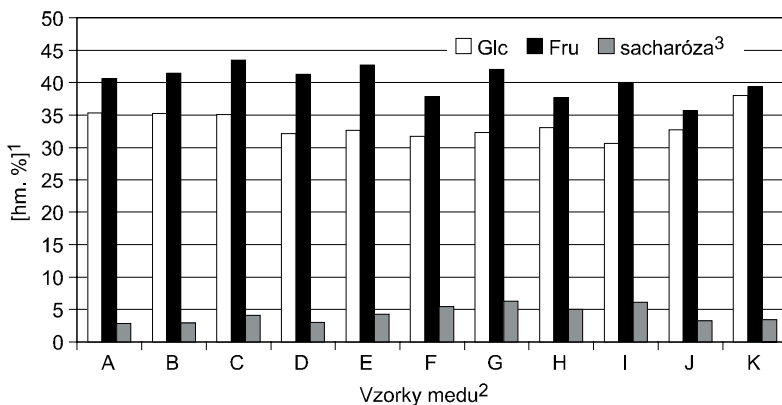
HMF - hydroxymethylfurfural.

HMF - hydroxymethylfurfural. 1 - sample of honey, 2 - acidity, 3 - content of water, 4 - refractive index, 5 - proline, 6 - conductivity, 7 - water-insoluble solids, 8 - range.

Tab. 4. Výsledky analýzy profilu sacharidov vo vzorkách medu.
Tab. 4. Results of profil of saccharides determination in samples of honey.

Vzorka medu ¹	Glc [%]	Fru [%]	redukujuce sacharidy ² [%]	sacharóza ³ [%]	Glc + Fru [%]	Fru/Glc	Glc/obsah vody ⁴
A (kvetový viacdruhový)	35,38	40,59	71,67	2,80	75,97	1,147	1,866
B (kvetový viacdruhový)	35,25	41,50	67,56	2,95	76,75	1,177	1,844
C (kvetový viacdruhový)	35,12	43,50	69,81	4,05	78,62	1,239	2,206
D (lesný)	32,16	41,33	72,05	2,98	73,49	1,285	2,020
E (agátový)	32,65	42,71	71,17	4,22	75,36	1,308	2,020
F (lipový)	31,71	37,82	69,44	5,46	69,53	1,193	1,831
G (lesný)	32,30	42,05	70,28	6,29	74,35	1,302	2,065
H (lipový)	33,07	37,67	69,92	4,98	70,74	1,139	1,953
I (agátový)	30,63	40,00	71,67	6,29	70,63	1,306	1,877
J (medovicový)	32,70	35,71	66,23	3,29	68,41	1,092	2,110
K (slnčnicový)	38,04	39,38	68,36	3,39	77,42	1,035	2,019
Interval ⁵	30,63–38,04	35,71–43,50	66,23–72,05	2,80–6,29	68,41–78,62	1,035–1,308	1,831–2,206

1 - sample of honey, 2 - reducing sugars, 3 - sucrose, 4 - ratio of glucose and water content, 5 - range.



OBR. 1. Profil sacharidov.

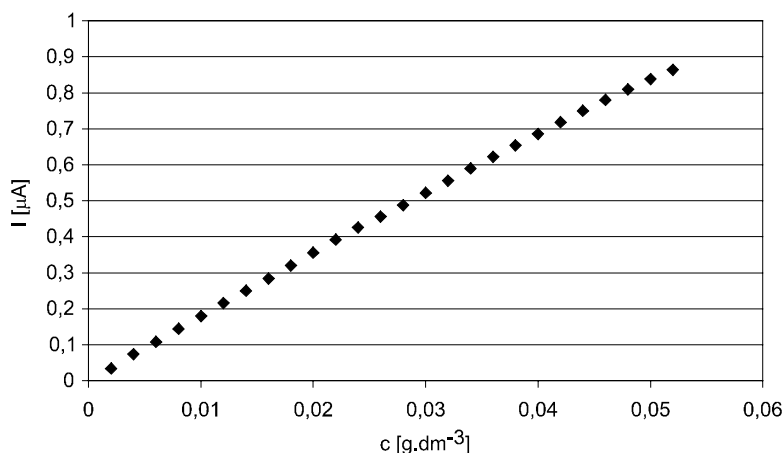
FIG. 1. Profile of saccharides.

1 - weight %, 2 - samples of honey, 3 - sucrose.

do 4,29 %. Hodnoty obsahu sacharózy pre jednotlivé vzorky sú uvedené v tab. 4. PK SR určuje najvyššie prípustné množstvo sacharózy 5,0 hmot. % pre kvetový med (okrem agátového) a 10,0 hmot. % pre agátový med. Uvedené limity na obsah sacharózy nespĺňala vzorka medu F (lipový med), u ktorej bol obsah sacharózy 5,46 hmot. %, čo môže poukazovať na prídavok sacharózy a hydrolyzovaných sacharidových sirupov obsahujúcich zvyškovú sacharózu [19].

Stanovenie fruktózy biosenzorom

Pri príprave jednotlivých biosenzorov sa pozorovala variabilita v odozve a v rozsahu linearity metódy. Variabilita bola spôsobená presnosťou pipetovania veľmi malých objemov enzýmu na elektródu (10 μ l), presnosťou váženia malých množstiev enzýmu pri príprave zásobných roztokov, poklesom aktivity enzýmu v roztoku počas skladovania a variáciou laboratórnej teploty v priebehu práce. Údaj o aktivite enzýmu bol prevzatý od výrobcu (SORACHIM, Paríž, Francúzsko). Tieto faktory sa brali do úvahy pri posudzovaní linearity signálu znázornenej na obr. 2, ktorý hovorí o tom, že prúdová odozva na prídavok v tomto prípade zostávala konštantná v oblasti od 0 g.l⁻¹ do 0,044 g.l⁻¹, čo zodpovedá 22 prídavkom 10 μ l 0,2% roztoku fruktózy. Tomuto koncentračnému rozsahu sa prispôbila metodika v tom zmysle, že ak celková koncentrácia fruktózy v nádobke prekročila tento limit, pre ďalšie meranie sa musel použiť nový pracovný roztok.



OBR. 2. Linearita fruktózového senzora vyjadrená ako závislosť prúdovej odozvy od koncentrácie fruktózy v meracej nádobke.

FIG. 2. Linearity of the fructose sensor expressed as the dependence of the current response on the concentration of fructose in the measurement vessel.

Obsah vody

Falšovanie medu prídavkom vody nie je bežné, z dôvodu rizika nežiaducej fermentácie medu [8] a tiež preto, že jeho nadbytok by sa prejavil na výslednej konzistencii medu [5]. K zvýšenému obsahu vody môže dochádzať pri skoršom medobraní [8, 11]. Povolnené množstvo vody podľa PK SR je najviac 20 hmot. % [1]. Med s vyšším obsahom vody je náchylný na nežiaducu fermentáciu, kazenie a stratu arómy [11]. Všetky analyzované vzorky medu mali vyhovujúci obsah vody (od 15,50 hmot. % do 19,12 hmot. %), pričom najnižší obsah vody sa zaznamenal v medovicovom mede J. Najvyšší obsah vody mala vzorka kvetového-viacdruhového medu B.

Kryštalizačné charakteristiky

Kryštalizačné charakteristiky medu môžu slúžiť ako indikačné autentifikačné ukazovatele jeho botanického pôvodu [5]. Textúra medu závisí od pomeru obsahu sacharidov (glukózy a sacharózy) a obsahu vody [7]. Med s relatívne vysokým obsahom glukózy a sacharózy vykryštalizuje, čím môže vzniknúť takmer tuhá masa [20]. Proces kryštalizácie je pomalší v prítomnosti vyššieho obsahu fruktózy a vyšších sacharidov [5, 7].

Lipový med je zlatožltej farby, číry, ľahšie kryštalizuje. Agátový med je bezfarebný až žltkastý s nazelenalým odtieňom, ťažko kryštalizuje, zo všet-

kých našich medov ostáva v tekutom stave najdlhšie. Slnečnicový med je žltý, veľmi rýchlo kryštalizuje dožltá na hrubé kryštály. Lesný a medovicový med kryštalizuje len zriedka alebo iba čiastočne (z dôvodu vyššieho obsahu glukózy) a má tmavohnedú až zelenavohnedú farbu [5].

Počas štvormesačného skladovania vzoriek v tme pri laboratórnej teplote mali najvyššiu tendenciu kryštalizovať vzorky medu B (kvetový viacdruhový med), C (kvetový viacdruhový med), F (lipový med) a G (lesný med), ktoré skryštalizovali od 1/2 až do 2/3 svojho objemu. Vytváranie jemnej vrstvy kryštálov glukózy od 0,05 cm do 0,2 cm na dne sklenenej nádoby sa pozorovalo u vzoriek A (kvetový viacdruhový med), J (medovicový med) a K (slnečnicový med). Vzorky medu D (lesný med), E (agátový med), H (lipový med) a I (agátový med) ostali počas celého experimentu v tekutom stave.

Na základe tohoto sledovania je možné rozlíšiť vzorky agátového medu a medovicového medu, ktoré ostali v tekutom stave počas skladovania tak, ako to je charakteristické pre daný typ medu. Pri vzorke medu G (lesný med) vzhľadom na svoju náchylnosť ku kryštalizácii, ako aj hodnotu elektrickej vodivosti ($0,2517 \text{ mS.cm}^{-1}$) je vysoký predpoklad falšovania medu zámenou druhu.

Kyslosť a pH

Celková kyslosť je pre jednotlivé druhy medu rozdielna [10]. PK SR povoľuje maximálny obsah kyselín v mede do 50 mekv.kg^{-1} [1], pričom hodnoty v sledovaných vzorkách sa pohybovali od $6,18 \text{ mekv.kg}^{-1}$ do $34,74 \text{ mekv.kg}^{-1}$. Najviac kyselín obsahoval medovicový med $34,74 \text{ mekv.kg}^{-1}$. Vyšší obsah kyselín sa zaznamenal aj vo vzorke lesného medu D ($20,84 \text{ mekv.kg}^{-1}$). Vzorka lesného medu G obsahovala nižšie množstvo kyselín ($12,82 \text{ mekv.kg}^{-1}$) v porovnaní so vzorkou lesného medu D. Medzi hodnotou pH a obsahom kyselín neexistuje významná korelácia z dôvodu rôznej tlmivej schopnosti prítomných organických kyselín a minerálnych látok [7]. Hodnota pH v mede sa pohybovala od 3,6 do 4,5.

Vodivosť

Vodivosť medovicového aj lesného medu je vyššia oproti kvetovému medu z dôvodu vyššieho obsahu minerálnych látok a organických kyselín [5].

Elektrická vodivosť je pre kvetový med všeobecne (okrem uvedených výnimiek) najviac $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$. Pre medovicový a gaštanový med a ich zmesi okrem medu lipového je elektrická vodivosť najmenej $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$ [1, 2]. Rozmedzie elektrickej vodivosti v sledovaných vzorkách medu sa pohybovalo v intervale od $0,1318 \text{ mS.cm}^{-1}$ do $0,9870 \text{ mS.cm}^{-1}$. Najvyššiu elektrickú vodivosť mala vzorka J (medovicový med) a najnižšiu vzorka A (kvetový

viacdruhový med). Vzorky vyhovujú kritériam Európskej Direktívy a Potravinového kódexu. Elektrická vodivosť vzorky G bola $0,2517 \text{ mS.cm}^{-1}$, na základe čoho je možné uvažovať, že sa jednalo o kvetový med.

Prolín

Hodnoty obsahu prolínu vo všetkých druhoch medu niekoľkokrát prevyšujú obsah ostatných aminokyselín. Nižšie hodnoty obsahu prolínu signalizujú možnosť falšovania produktu predávaného ako plnohodnotný med, a tým poškodenie spotrebiteľa [6]. BOGDANOV a MARTIN [8] uvádzajú, že pravý med by mal obsahovať viac ako 180 mg.kg^{-1} prolínu. Nižší obsah prolínu môže znamenať, že med bol falšovaný sacharidmi.

Analyzované vzorky medu mali obsah prolínu od 79 mg.kg^{-1} do 821 mg.kg^{-1} . Relatívna smerodajná odchýlka pre stanovenie obsahu prolínu bola v rozmedzí od 0,50 % do 3,54 %. Obsah prolínu nižší ako 180 mg.kg^{-1} mali vzorka A (kvetový viacdruhový med) a vzorka F (lipový med). Vzorka A obsahovala $168,92 \text{ mg.kg}^{-1}$ a vzorka F $78,90 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pre vzorku medu F sa tiež stanovil vyšší obsah sacharózy, ako je maximálny limit daný v PK SR pre daný typ medu (5,46 hmot. %). Na základe uvedených výsledkov možno predpokladať, že vzorka lipového medu F bola falšovaná prídavkom sacharózy.

Na základe obsahu prolínu môžu byť vzorky posúdené podľa botanického pôvodu. Vyššie obsahy prolínu sú charakteristické pre slnečnicový med, nižšie pre agátový med [5]. Vo vzorkách agátového medu E a I sa pozorovali nízke hodnoty prolínu (246 mg.kg^{-1} a 218 mg.kg^{-1}). Tieto výsledky sú porovnateľné s literatúrou [8]. Vzorka slnečnicového medu K obsahovala 320 mg.kg^{-1} prolínu, vzorky lipového medu F a H obsahovali významne rozdielne množstvo prolínu, 79 mg.kg^{-1} (predpoklad falšovania) a 461 mg.kg^{-1} . Vysoký obsah prolínu sa stanovil vo vzorkách lesného medu D a G (591 mg.kg^{-1} a 356 mg.kg^{-1}) a najvyššie množstvo prolínu obsahovala vzorka medovicového medu J (821 mg.kg^{-1}).

Hydroxymetylfurfural

5-hydroxymetyl-2-furaldehyd alebo hydroxymetylfurfural (HMF) je cyklický aldehyd, ktorý vzniká kyslou hydrolýzou monosacharidov (hexóz), preto sa prirodzene vyskytuje vo všetkých produktoch, kde sú monosacharidy a voda v kyslom prostredí. HMF môže vznikať aj kondenzáciou uhľovodíkov s voľnou aminoskupinou, čiže ide o produkt Maillardovej reakcie [21, 22].

V mede môže dôjsť k obidvom spôsobom vzniku HMF. Čerstvý med obsahuje iba veľmi malé množstvá HMF [21, 23]. Jeho obsah sa zvyšuje skla-

dovaním v nevhodných podmienkach, zvýšenou teplotou pri technologickom spracovaní vyššou ako 45 °C [20], tiež pri falšovaní medu invertným sirupom [21, 23] alebo vysokofruktózovým sirupom [12]. Hydroxymetylfurfuralu sa prisudzujú cytotoxické, genotoxické a karcinogénne účinky. Jeho obsah v mede je preto limitovaný [24]. Najvyššie prípustné množstvo HMF v mede je podľa PK SR 40 mg.kg⁻¹ [1].

Med pochádzajúci zo subtropických oblastí obsahuje prirodzene vyššie množstvo HMF [21], v ktorom je povolené množstvo 80 mg.kg⁻¹ medu [1, 2].

V analyzovaných vzorkách medu sa obsah HMF pohyboval od 1,1 mg.kg⁻¹ do 69,1 mg.kg⁻¹. Relatívna smerodajná odchýlka stanovenia sa pohybovala od 1,57 % do 4,69 %. Vzorky medu A, F, G a K (kvetový viacdruhový med, lipový med, lesný med a slnečnicový med) obsahovali množstvo HMF vyššie ako 40 mg.kg⁻¹ (tab. 3). V uvedených vzorkách medu zvýšená koncentrácia HMF poukazuje na nevhodné tepelné spracovanie, skladovanie a možné falšovanie [24].

Látky nerozpustné vo vode

Najvyšší obsah tuhých látok nerozpustných vo vode 0,027 % mala vzorka D (lesný med) a najnižší 0,003 % mali vzorky B (kvetový viacdruhový med) a F (lipový med).

Relatívna smerodajná odchýlka analýzy bola od 4,88 % do 8,22 %.

Všetky vzorky medu vyhovovali požiadavke PK SR a Európskej Smernice, ktoré uvádzajú najvyššie množstvo látok nerozpustných vo vode 0,1 % hmot.

Dôkaz porušenia pravosti medu hydrolyzátmi škrobu a sladovými výťažkami

Dextríny prítomné v hydrolyzátoch škrobu a v sladových výťažkoch sa zrážajú etanolom v kyslom prostredí upravenom s HCl, kým dextríny medu sa za uvedených podmienok nezrážajú [13].

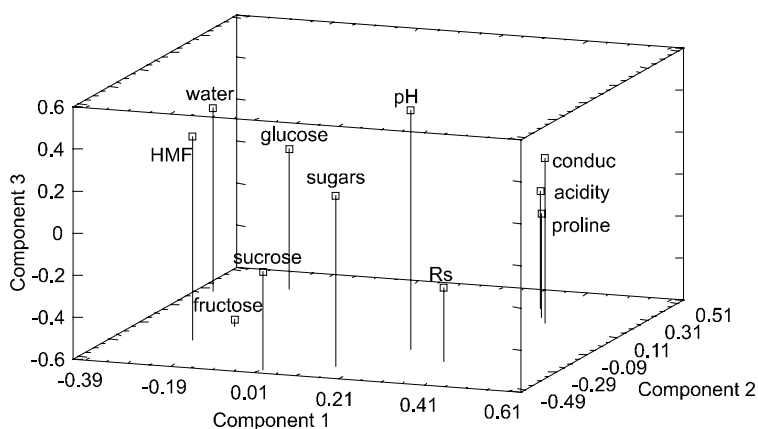
Najsilnejší zákal na rozhraní vodnej a alkoholovej fázy s hrúbkou asi 2,5 mm sa vytvoril vo vzorke J (medovicový med). Vo vzorkách medu A (kvetový viacdruhový med) a G (lesný med) vznikol slabý, jemný biely zákal zrazených dextrínov škrobu s hrúbkou asi 1 mm. Vzorky medu A a G pochádzali od rovnakého výrobcu. V uvedených vzorkách medu sa takto dokázalo falšovanie prídavkom látok na báze škrobu a sladů.

Vyhodnotenie výsledkov analýz metódou PCA

Vytvorila sa dátová matica typu 11 × 11 (výsledky chemických analýz všetkých vzoriek medov) a analyzovala metódou PCA.

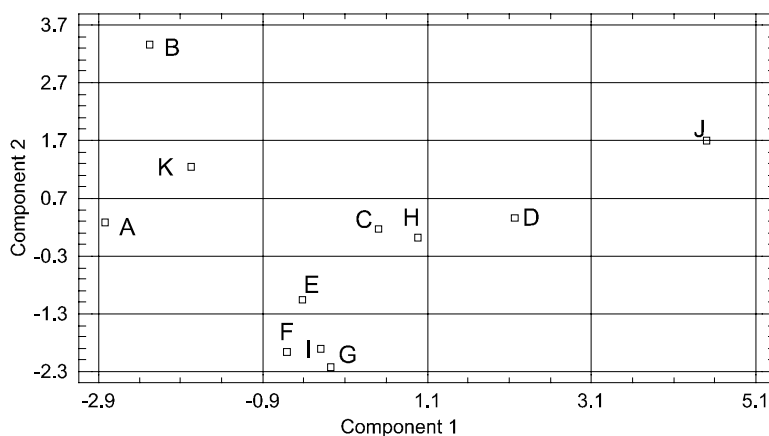
PCA zredukovala pôvodných 11 analytických premenných stanovených vo

vzorkách medov na 4 hlavné komponenty, ktoré vysvetlili spolu 90 % z celkovej variability vstupných údajov (PC1 39,2 % a PC2 26,8 %, PC3 14,4 % a PC4 9,6 %). Na obr. 3 sú znázornené saturácie premenných v osiach prvých troch hlavných komponentov. Z obrázku vidieť, že PC1 najlepšie vysvetlila premenné kyslosť, vodivosť, obsah prolínu, refraktometrickú sušinu a obsah vody, PC2 obsah sacharózy a PC3 obsah fruktózy. V prípade, že sa aplikovala PCA na 5 premenných, ktoré najlepšie vysvetlili PC1, došlo k redistribúcii vysvetleného rozptylu a vyextrahovali sa 2 hlavné komponenty, ktoré



OBR. 3. Saturácie premenných v osiach prvých troch hlavných komponentov.

FIG. 3. Loading of variables in axes of first three principal components.



OBR. 4. Skóre vzoriek v osiach PC1 a PC2.

FIG. 4. Score of samples in axes of PC1 and PC2.

vysvetlili spolu 85,7 % (PC1 64 % a PC2 21,7 %) z celkovej variability vstupných údajov. Môžeme teda konštatovať, že pre zachovanie dostatočného množstva informácií obsiahnutých vo vzorkách medov je postačujúce merať kyslosť, vodivosť, obsah prolínu, refraktometrickú sušinu a obsah vody. Na obr. 4 sú znázornené skóre vzoriek medov v osiach prvých dvoch hlavných komponentov. Obrázok ukazuje, že vzorky sa rozdelili do 4 skupín, kde samostatnú skupinu predstavovala vzorka medu J (medovicový med), ktorá sa vyznačovala najvyššou kyslosťou a vodivosťou, ďalej vzorka B (kvetový viacdruhový med), ktorá neobsahovala takmer žiadny hydroxymetylfurfural, do tretej skupiny patrili vzorky A a K, ktoré sa vyznačovali rovnakým obsahom vody a poslednú skupinu tvorili medy, ktoré sa vyznačovali podobnými vlastnosťami analytických parametrov.

Záver

Výsledky analýzy fyzikálno-chemických parametrov v 11 vzorkách medu sa porovnali s požiadavkami uvedenými v Potravinovom kódexe SR [1], Európskej smernici [2] a literatúre [8]. Všetky analyzované vzorky medu spĺňali požiadavky na obsah vody, glukózy, fruktózy, tuhých látok nerozpustných vo vode a kyslosť.

Obsah sacharózy vo vzorke medu F (lipový med) prekročil povolený limit o 0,46 % a vo vzorke medu G (lesný med) o 1,29 %. U vzoriek A (kvetový viacdruhový med) a F (lipový med) obsah prolínu nedosahoval hodnotu 180 mg.kg^{-1} , čo môže taktiež poukazovať na prídavok sacharidov. V uvedených vzorkách je predpoklad porušenia pravosti medu prídavkom látok na báze sacharidov s cieľom zvýšenia jeho produkcie. Pre falšovanie medu sa preferujú látky s čo najnižšou cenou oproti pravému medu, ktoré čo najmenej menia senzorické vlastnosti medu a ktorých prídavok by falšovateľovi priniesol čo najvyšší neoprávnený zisk. V súčasnej dobe patrí medzi najčastejšie používané prídavné látky v mede: repný alebo trstinový cukor, čiastočne hydrolyzovaný repný alebo trstinový cukor, invertný cukor, hydrolyzáty zemiakového, kukuričného alebo pšeničného škrobu a izoglukózový sirup, ktorý sa vyrába najmä z kukuričného, ale aj zo zemiakového a pšeničného škrobu pôsobením enzýmov amyloglukozidázy a glukóza-izomerázy [12]. Hodnota elektrickej vodivosti vzorky medu G (lesný med) bola $0,2517 \text{ mS.cm}^{-1}$, čo poukazuje na to, že sa jednalo o med kvetový. Prídavok hydrolyzátoov škrobu alebo sladových výťažkov sa dokázal u vzoriek medu A (kvetový viacdruhový med), G (lesný med) a J (medovicový med). Vzorky medu A (kvetový viacdruhový med), F (lipový med), G (lesný

med) a K (slniečnicový med) nevyhovovali požiadavke na limitovaný obsah hydroxymetylfurfuralu, čo poukazuje na nevhodné skladovacie podmienky, tepelný zákrok pri technologickom spracovaní medu, prípadne na porušenie medu prídavkom invertného alebo vysokofruktózového sirupu.

Podakovanie

Táto práca bola podporovaná štátnym podprogramom výskumu a vývoja „Potraviny - kvalita a bezpečnosť“ č. 2003SP270280E010280E01.

Literatúra

1. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 28. apríla 2004 č. 1188/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky, upravujúca med. Vestník Ministerstva pôdohospodárstva SR, roč. 36, 21. máj 2004, č. 15, s. 43-48.
2. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 on the harmonization of the laws of the Member States relating to honey. Official Journal of the European Communities, 12.1.2002, L 10, s. 47-52.
3. YAO, L. - DATTA, N. - TOMÁS-BARBERÁN, F. A. - FERRERES, F. - MARTOS, I. - SINGANUSONG, R.: Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand *Leptospermum* honeys. Food Chemistry, 80, 2003, s. 1-9.
4. ČAPEK, M.: Výroba kakaa a čokolády. Výroba cukrovín. Med, jeho výroba a spracovanie. Praha : Československá spoločnosť chemická, 1929. 147 s.
5. SUHAJ, M. - KOVÁČ, M.: Autentifikácia medu. In: SUHAJ, M. - KOVÁČ, M.: Metódy identifikácie falšovania a autentifikácie potravín. Metodologická príručka v elektronickej forme. Bratislava : Výskumný ústav potravinársky, 1998. 210 s.
6. TÁBORSKÁ, S. - KRÁLOVSKÝ, J. - BUNČEKOVÁ, S.: Stanovení prolínu ve včelím medu jako indikátor pravosti medu. In: Sborník příspěvků. XXXVI. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, 27.-29.5.2002, Skalský Dvůr. Praha : Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, 2002.
7. SINGHAL, R. S. - KULKARNI, P. R. - REGE, D. V.: Honey: quality criteria. In: SINGHAL, R. S. - KULKARNI, P. R. - REGE, D. V.: Handbook of indices of food quality and authenticity. Cambridge : Woodhead Publishing, 1997, s. 358-385.
8. BOGDANOV, S. - MARTIN, P.: Honey authenticity. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 93, 2002, č. 3, s. 232-254.
9. POPEK, S.: A procedure to identify a honey type. Food Chemistry, 79, 2002, s. 401-406.
10. AL-KHALIFA, A. S. - AL-ARIFY, I. A.: Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Saudi honeys. Food Chemistry, 67, 1999, s. 21-25.
11. COSTA, L. S. M. - ALBUQUERQUE, M. L. S. - TRUGO, L. C. - QUINTEIRO, L. M. C. - BARTH, O. M. - RIBEIRO, M. - DE MARIA, C. A. B.: Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. Food Chemistry, 65, 1999, s. 347-352.
12. ABDEL-AAL, E-S. M. - ZIENA, H. M. - YOUSSEF, M. M.: Adulteration of honey with high-fructose corn syrup: detection by different methods. Food Chemistry, 48, 1993, s. 209-212.
13. STN 57 0190. Metódy skúšania včelieho medu. 1973.

14. PRÍBELA, A.: Analýza potravín - Cvičenie. 1. vyd. Bratislava : SVŠT, 1987. 394 s.
15. SMELÍK, A. - DANDÁR, A. - MÓROVÁ, E. - DODOK, L. - ZAJAC, P. - HALÁSOVÁ, G.: Laboratórium odboru - Chémia a technológia sacharidov. 1. vyd. Bratislava : SVŠT, 1987. 334 s.
16. BOGDANOV, S. - MARTIN, P. - LULLMANN, C.: Harmonised methods of the European honey commission. *Apidologie*, 1997, (extra issue), s. 1-59.
17. Honey. In: HELRICH, K. (ed.): AOAC Official methods of analysis. 15. vyd. Arlington : Association of Official Analytical Chemists, 1990, s. 1025-1033.
18. LOW, N. H. - SOUTH, W.: Determination of honey authenticity by capillary gas chromatography. *Journal of AOAC International*, 78, 1995, č. 5, s. 1210-1218.
19. BOHAČENKO, I. - SUHAJ, M.: Problémy príkazu autenticity a falšování včelího medu. *Trendy v potravinářstve*, 8, 2001, č. 6, s. 7-9.
20. DRDÁK, M. - STUDNICKÝ, J. - MÓROVÁ, E. - KAROVIČOVÁ, J.: Základy potravinářských technologií. 1. vyd. Bratislava : Malé Centrum, 1996. 512 s.
21. NOZAL, M. J. - BERNAL, J. L. - TORIBIO, L. - JIMÉNEZ, J. J. - MARTÍN, M. T.: High-performance liquid chromatographic determination of methyl anthranilate, hydroxymethylfurfural and related compounds in honey. *Journal of Chromatography A*, 917, 2001, s. 95-103.
22. FALLICO, B. - ZAPPALA, M. - ARENA, E. - VERZERA, A.: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 2004, s. 305-313.
23. VINAS, P. - CAMPILLO, N. - HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M.: Simultaneous liquid chromatographic analysis of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and methyl anthranilate in honey. *Food Chemistry*, 44, 1992, s. 67-72.
24. KALÁBOVÁ, K. - BORKOVCOVÁ, I. - VORLOVÁ, L. - VEČERK, V.: Stanovení hydroxymethylfurfuralu ve vzorcích českých medů ze snůšky 1999-2002 metodou HPLC. In: Sborník příspěvků. XXXVI. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, 26.-28.5.2003, Skalský Dvůr. Praha : Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, 2003, s. 11-13.

Do redakcie došlo 18.6.2004.

**Determination of physicochemical parameters in honey
in view of the quality and authenticity**

KUKUROVÁ, K. - KAROVIČOVÁ, J. - KOHAJDOVÁ, Z. - KOSTIČOVÁ, M.
- MASTIHOUBA, V. - KUKLIŠOVÁ, J.: *Bull. potrav. Výsk.*, 43, 2004, p. 201-217.

SUMMARY. Selected physicochemical parameters were determined in 11 samples of honey. All samples fulfilled requirements for the contents of water, glucose, fructose, water-insoluble solids and acidity. The content of sucrose in a sample of lime honey exceeded the limit by 0.5 %. The content of proline in this sample was 79 mg.kg⁻¹ which suggests adulteration with sugars. The content of sucrose in a sample of forest honey exceeded the limit by 1.3 % and the value of electrical conductivity in this sample (0.3208 mS.cm⁻¹) suggested the substitution of the honey type. Addition of starch hydrolysates or malt extracts was proved in three samples (multifloral, forest and honeydew honey).

KEYWORDS: honey; adulteration; quality; principal component analysis