

ZASTOSOWANIE METOD FIZYKOCHEMICZNYCH I CHEMOMETRYCZNYCH DO OCENY JAKOŚCI I AUTENTYCZNOŚCI BOTANICZNEJ MIODÓW GRYCZANYCH

Ewa Majewska[✉], Beata Drużyńska, Jolanta Kowalska,
Rafał Wołosiak, Marta Ciecierska, Dorota Derewiaka
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Celem pracy była ocena jakości miodów gryczanych przy zastosowaniu metod fizykochemicznych i chemometrycznych. Materiał do badań stanowiło 17 próbek miodów gryczanych zakupionych bezpośrednio u pszczelarzy, które miały oficjalne potwierdzenie botanicznego pochodzenia. W materiale doświadczalnym oznaczono zawartość wody, zawartość wolnych kwasów, pH, przewodność elektryczną właściwą, zawartości popiołu, białka, cukrów prostych i sacharozy oraz sumę polifenoli, a także zdolność do dezaktywacji rodników DPPH. Uzyskane wyniki poddano obróbce statystycznej. Badane miody charakteryzowały się zmienną jakością. Analizy chemometryczne uzyskanych wyników pozwoliły na określenie jako markerów miodów gryczanych takich parametrów, jak: zawartość wolnych kwasów, zawartość polifenoli ogółem oraz zdolność do dezaktywacji rodników DPPH. Badane miody charakteryzowały się dużymi wartościami tych wskaźników.

Słowa kluczowe: miody gryczane, jakość, chemometria, polifenole ogółem, DPPH

WSTĘP

Dyrektywa Rady 2001/110/WE definiuje miód jako naturalnie słodką substancję wytwarzaną przez pszczoły *Apis mellifera* z nektaru roślin, wydzielin żywych części roślin lub wydzielin owadów wysysających żywe części roślin, które pszczoły zbierają, przetwarzają przez łączenie ze specyficznymi substancjami z własnego organizmu, składają, odwadniają i pozostawiają w plastrach na czas dojrzewania. Jakość miodu pszczelego

[✉]ewa_majewska1@sggw.pl

uzależniona jest przede wszystkim od kwalifikacji, umiejętności i doświadczenia pszczelarzy, którzy dzięki odpowiedniemu odbieraniu, konfekcjonowaniu i przetwarzaniu miodu oferują konsumentowi produkt o dobrych parametrach jakościowych [Śliwińska i Bazylak 2011]. Autentyczność miodu może być rozpatrywana jako autentyczność odnośnie procesu pozyskiwania miodu oraz autentyczność odnośnie pochodzenia botanicznego i geograficznego [Bogdanov i Martin 2002]. Zafałszowanie miodu może być dokonywane różnymi sposobami – do najczęściej spotykanych należą: dokarmianie pszczół sacharozą oraz dodatek do gotowego wyrobu syropów skrobiowych, kukurydzianych, melasy, sztucznego miodu [Tomaszewska-Gras i Kijowski 2010]. Nieprawidłowe praktyki pszczelarskie (dokarmianie pszczół w nieodpowiednim momencie) prowadzą do wystąpienia w produkcie finalnym pozostałości substancji słodzących, a w szczególności wysokiego poziomu sacharozy. Miód uważany jest również za zafałszowany, jeżeli odwirowano go, gdy nie był w pełni dojrzały, bądź, gdy świadomie usunięto z niego lub dodano do niego wodę [Bogdanov i Martin 2002]. Analiza głównych parametrów fizykochemicznych ułatwia identyfikację miodów i daje informacje odnośnie prawidłowości ich przetwarzania. Zbyt małe wartości takich parametrów jak zawartość popiołu, aktywność enzymów, zawartość proliny, mogą oznaczać zafałszowanie miodu cukrami, a wysoki poziom 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF powyżej $4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) w miodzie zazwyczaj świadczy o przechowywaniu produktu w podwyższonej temperaturze [Majewska 2013] lub przegrzaniu miodu podczas konfekcjonowania. Przewodność elektryczna miodu, jako jeden z parametrów fizykochemicznych, może służyć do charakteryzowania jego pochodzenia botanicznego, ponieważ w znacznym stopniu zależy od pożytku roślinnego, z którego wytworzony został miód [Sanz i in. 2005, Łuczycka i Pentoś 2014]. W celu potwierdzenia autentyczności lub wykrycia zafałszowań poszukuje się markerów (substancji specyficznych dla określonych odmian miodów), które pozwolą na geograficzną i botaniczną identyfikację miodów. Takimi markerami mogą być: aromatyczne aldehydy, substancje lotne, aromatyczne kwasy karboksylowe, związki fenolowe, związki heterocykliczne, a także cukry [Majewska 2013].

Celem pracy była ocena jakości i autentyczności miodów gryczanych przy zastosowaniu metod fizykochemicznych i chemometrycznych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło 17 próbek miodu gryczanego zakupionych bezpośrednio u pszczelarzy. Miody pochodziły z województw lubelskiego i warmińsko-mazurskiego. Za pomocą analizy pyłkowej poświadczono ich botaniczne pochodzenie. Próbkę pozyskano w latach 2014–2015, badania zaś wykonywano bezpośrednio po dostarczeniu miodu. Podczas prowadzenia badań miody przechowywano w szczelnie zamkniętych szklanych słoikach typu twist off o pojemności 330 ml, w pomieszczeniu bez dostępu światła, w temperaturze 16–18°C.

Zawartość suchej masy w miodach oznaczano metodą refraktometryczną, zawartość wolnych kwasów metodą potencjometryczną, zaś przewodność elektryczną właściwą metodą konduktometryczną [Rozporządzenie MR i RW 2009]. Oznaczenie zawartości popiołu wykonano, spopielając próbki miodów w temperaturze 550°C przez 18 h [Kodeks

żywnościowy 2001]. Zawartość białka ogółem oznaczano metodą Kjeldahla, a zawartość cukrów ogółem, cukrów bezpośrednio redukujących i sacharozy oznaczano metodą Luffa-Schoorla. Do oznaczenia zawartości polifenoli ogółem oraz aktywności przeciwutleniającej wykonano ekstrakty etanolowe badanych miodów. W tym celu do 3 g miodu dodawano 30 cm³ alkoholu etylowego, a następnie próbki wytrząsano przez 1 h (wytrząsarka Multi-Shaker PSU 20 Biosan). Zamknięte i zabezpieczone parafilmem ekstrakty przechowywano w zaciemnionym miejscu przez 24 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwory sączono, a uzyskane ekstrakty wykorzystywano do oznaczeń [Kumazawa i in. 2004]. Oznaczenie zawartości polifenoli ogółem przeprowadzono metodą Folina-Ciocolteu'a [Kumazawa i in. 2002]. Zawartość polifenoli ogółem obliczono z wykorzystaniem wyznaczonej krzywej wzorcowej i wyrażono w ekwiwalencie kwasu galusowego (GEA) w przeliczeniu na 100 g miodu. Oznaczenie zdolności ekstraktów do dezaktywacji stabilnych rodników DPPH przeprowadzono metodami spektrofotometrycznymi [Yen i Chen 1995]. Wyniki aktywności przeciwutleniającej miodu przedstawiono w formie procentowej.

Obliczenia statystyczne przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Statistica 12.5 PL. Aby poprawnie dokonać analiz statystycznych wielowymiarowych, dane pierwotne zostały poddane obróbce wstępnej poprzez przeprowadzenie standaryzacji. Wyniki uzyskane z oznaczeń fizykochemicznych poddano analizie skupień i analizie składowych głównych. Wszystkie oznaczenia wykonano w co najmniej trzech powtórzeniach, a za wynik badania przyjmowano średnią wartość oznaczeń.

WYNIKI I DISKUSJA

Zawartość wody w przebadanych miodach gryczanych (tab. 1) kształtowała się w granicach od 16,7% (MG1) do 21,1% (MG12). Aktualne dokumenty prawne, które odnoszą się do wymagań jakościowych miodów pszczelich, określają graniczną wartość tego parametru na poziomie maksymalnie 20% [Dyrektywa Rady 2001/110/WE, Rozporządzenie MR i RW 2003]. W dwóch analizowanych miodach zawartość wody przekraczała dopuszczalną wartość 20%. W miodzie MG16 przekroczenie to było nieznaczne (0,2%), zaś w przypadku miodu MG12 wynosiło 1,1%. Wynikać to może z tego, że stosując metodę refraktometryczną do określania zawartości wody w miodzie gryczanym, można uzyskać wyniki zawyżone nawet o 0,5%, co jest spowodowane większą zawartością w tym miodzie dekstryn miodowych, które wpływają na wartość współczynnika refrakcji miodu. W miodzie MG12 zwiększona zawartość wody może wskazywać również na niedojrzałość miodu. Uzyskane w niniejszych badaniach wyniki zawartości wody są w większości porównywalne z danymi literaturowymi. Kowalski i inni [2013], prowadząc badania polskich miodów gryczanych, oznaczyli zawartość wody w ilości 17,4%.

Wyniki oznaczenia zawartości wolnych kwasów (tab. 1) w badanych miodach gryczanych mieściły się w przedziale od 28,7 mval·kg⁻¹ (MG11) do 91,4 mval·kg⁻¹ (MG12). Zawartość wolnych kwasów w 15 z 17 przebadanych próbek miodów przekraczała dopuszczalny limit postawiony przez odpowiednie dokumenty prawne, który wynosi maksymalnie 50,0 mval·kg⁻¹ [Dyrektywa Rady 2001/110WE, Rozporządzenie MRiRW 2003]. Otrzymane w niniejszej pracy wyniki badań są zdecydowanie większe niż te uzyskane przez innych

badaczy, na przykład Sanza i inni [2005] oznaczyli kwasowość miodu gryczanego na poziomie $34,0 \text{ mval}\cdot\text{kg}^{-1}$, zaś Pasini i inni [2013] na poziomie $30,0 \text{ mval}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Zawartości popiołu w przebadanych miodach gryczanych zawierały się w granicach $0,04\text{--}0,22\%$ (tab. 1). Największą wartością charakteryzował się miód MG13, a najmniejszą miód MG11. Otrzymane wyniki zawartości popiołu w analizowanych miodach gryczanych są porównywalne do wartości uzyskanych przez innych badaczy. Majewska [2013] wykazała, że miody gryczane zawierają średnio $0,11\text{--}0,18\%$ popiołu, a Popek [2002] uzyskał nawet wartość rzędu $0,24\%$. Dyrektywa Rady 2001/110WE podaje dopuszczalną zawartość popiołu w miodach nektarowych na poziomie nie większym niż $0,5\%$.

Badane miody gryczane wykazywały przewodność elektryczną właściwą w zakresie od $0,110 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (MG11) do $0,499 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (MG13) – tabela 1. Parametr ten we wszystkich przebadanych próbkach był zróżnicowany, jednak nie przekraczał dopuszczalnej wartości ($0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Porównując wyniki uzyskane w niniejszej pracy z danymi literaturowymi, można zauważyć, że analizowane tutaj miody charakteryzują się podobnymi wartościami przewodności elektrycznej z tymi, które otrzymali inni badacze. Majewska i Kowalska [2011] badając przewodność miodu gryczanego, otrzymały wartość $0,260 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, a Przybyłowski i Wilczyńska [2001], wartość $0,280 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Większą wartość przewodności elektrycznej w miodach gryczanych równą $0,69 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ uzyskali Pasini i inni [2013].

Zawartość białka w przebadanych miodach kształtowała się w granicach od $0,74\%$ (MG10) do $1,31\%$ (MG15) – tabela 1. Żaden z dokumentów prawnych, określających wymagania jakościowe miodów nie podaje ilości związków białkowych, które powinny znajdować się w nim. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy wskazują na stosunkowo dużą zawartość białka w przebadanych próbkach miodów.

Zawartość cukrów ogółem w badanych miodach mieściła się w granicach $63,7\text{--}81,5\%$ (tab. 1). Ilość cukrów bezpośrednio redukujących we wszystkich miodach spełniała obligatoryjne wymagania i kształtowała się w przedziale $55,9\text{--}73,5\%$ (tab. 1). Zgodnie z rozporządzeniem MRiRW z 2003 roku suma glukozy i fruktozy w miodach nektarowych nie powinna spaść poniżej 60 g na 100 g miodu. Próbka MG11 zawierająca $55,9\%$ cukrów bezpośrednio redukujących nie spełniała tego wymagania. Uzyskane wyniki są porównywalne z wartościami utrzymanymi przez Popka i innych [2017], którzy zawartość cukrów ogółem w miodach gryczanych oznaczyli na poziomie $73,6\%$, zaś cukrów bezpośrednio redukujących na poziomie $72,2\%$.

Zawartość sacharozy w badanych miodach zawierała się w przedziale od $3,5\%$ (MG3) do $12,5\%$ (MG12) – tabela 1. Dyrektywa Rady 2001/110/WE oraz rozporządzenia MRiRW z 2003 roku informują, że zawartość sacharozy w miodach nektarowych nie powinna być większa niż 5% . Niestety tylko dwie z siedemnastu próbek spełniały to wymaganie, a pozostałe próbki miały większą zawartością sacharozy. Może to wynikać z nieodpowiedniego pozyskania analizowanych próbek, przez co mogły być one nie w pełni dojrzałe. Wyniki zawartości sacharozy otrzymane w niniejszej pracy mają zdecydowanie większe wartości niż te, które uzyskali Kowalski i inni [2013] oraz Pasini i inni [2013], gdyż kształtowały się one na poziomie $0,1\text{--}0,9\%$.

Zawartość polifenoli w przebadanych próbkach miodów gryczanych wahała się w zakresie $41,6\text{--}98,7 \text{ mg GAE}\cdot\text{100 g}^{-1}$. Najmniejszą wartość uzyskał miód MG6, a największą miód MG9 (tab. 2). Według Zujko i wsp. [2005] oraz Majewskiej [2013], średnia zawartość

Tabela 1. Wybrane parametry fizykochemiczne miodów gryczanych

Table 1. Selected physicochemical parameters of buckwheat honey

Próbka Sample	Zawartość wody Water content [%]	Zawartość wolnych kwasów Free acids content [mval·kg ⁻¹]	Zawartość popiołu Ash content [%]	Przewodność elektryczna właściwa Electric conductivity [mS·cm ⁻¹]	Zawartość białka Protein content [%]	Zawartość cukrów bezpośrednio redukujących Reducing sugars content [%]	Zawartość cukrów ogółem Total sugars content [%]	Zawartość sacharozy Saccharose content [%]
MG1	16,7 ±0,2	70,8 ±0,8	0,11 ±0,01	0,367 ±0,002	0,85 ±0,01	63,8 ±0,7	70,1 ±0,5	5,9 ±0,2
MG2	18,3 ±0,2	84,1 ±0,3	0,15 ±0,01	0,411 ±0,001	1,30 ±0,01	71,5 ±0,6	80,1 ±0,9	8,2 ±0,3
MG3	19,0 ±0,4	71,2 ±0,8	0,16 ±0,02	0,446 ±0,008	0,79 ±0,08	72,6 ±0,8	76,3 ±0,5	3,5 ±0,7
MG4	18,3 ±0,2	59,1 ±0,4	0,08 ±0,01	0,291 ±0,009	1,20 ±0,02	71,7 ±0,7	79,2 ±0,5	7,3 ±0,5
MG5	18,6 ±0,4	67,4 ±0,6	0,11 ±0,02	0,380 ±0,015	1,22 ±0,01	72,3 ±0,6	77,2 ±0,6	4,6 ±0,1
MG6	18,7 ±0,2	64,8 ±0,3	0,10 ±0,01	0,332 ±0,006	0,84 ±0,05	73,6 ±0,6	80,4 ±0,8	6,6 ±1,3
MG7	17,5 ±0,2	91,3 ±1,0	0,16 ±0,02	0,400 ±0,006	1,29 ±0,03	73,3 ±0,4	80,1 ±0,8	6,4 ±1,1
MG8	17,4 ±0,8	66,7 ±0,5	0,09 ±0,01	0,347 ±0,008	1,22 ±0,08	71,6 ±0,6	78,4 ±1,0	6,5 ±1,4
MG9	19,3 ±0,2	87,4 ±0,6	0,13 ±0,01	0,428 ±0,013	1,19 ±0,03	72,5 ±0,8	78,1 ±0,7	5,3 ±1,4
MG10	17,4 ±0,8	75,5 ±0,6	0,13 ±0,02	0,426 ±0,016	0,74 ±0,01	72,3 ±0,6	81,5 ±0,8	8,7 ±0,2
MG11	19,5 ±0,2	28,7 ±0,3	0,04 ±0,00	0,110 ±0,010	1,29 ±0,06	55,9 ±0,8	63,7 ±0,5	6,7 ±1,1
MG12	21,1 ±0,2	91,4 ±0,7	0,13 ±0,02	0,421 ±0,016	0,85 ±0,08	64,4 ±0,9	77,5 ±0,9	12,5 ±1,1
MG13	19,5 ±0,2	61,2 ±0,3	0,22 ±0,02	0,499 ±0,015	1,19 ±0,07	65,4 ±1,0	74,9 ±0,4	9,1 ±1,3
MG14	19,5 ±0,2	75,7 ±0,4	0,12 ±0,01	0,357 ±0,005	0,76 ±0,04	71,9 ±0,6	78,3 ±0,6	6,1 ±0,9
MG15	18,1 ±0,6	65,0 ±0,7	0,17 ±0,02	0,429 ±0,015	1,31 ±0,01	72,9 ±0,7	82,2 ±0,4	8,8 ±1,1
MG16	20,2 ±0,7	53,8 ±0,2	0,13 ±0,02	0,380 ±0,008	0,85 ±0,02	71,5 ±0,9	77,6 ±0,8	5,8 ±1,4
MG17	19,7 ±0,1	42,8 ±0,4	0,10 ±0,01	0,290 ±0,010	1,22 ±0,03	63,9 ±1,6	73,7 ±0,8	9,3 ±1,0

polifenoli w miodach gryczanych zawiera się w przedziale 42,8–141,0 mg GAE·100 g⁻¹. Wilczyńska [2011] w swoich badaniach uzyskała zawartość polifenoli ogółem w miodach gryczanych na poziomie 87,3–180,1 mg GAE·100 g⁻¹, zaś ta sama autorka w innych badaniach [2014] oznaczyła zawartość polifenoli w zakresie 177–220 mg GAE·100 g⁻¹.

Aktywność przeciwutleniająca badanych miodów gryczanych osiągnęła wartości w przedziale 28,2–75,6%. Największą aktywnością przeciwutleniającą wobec rodników DPPH charakteryzował się miód MG9, a najmniejszą miód MG12 (tab. 2). Aktywność przeciwutleniająca miodów gryczanych, jaką otrzymali Nagai i inni [2006], jest porównywalna do wyników z niniejszej pracy i kształtowała się w zakresie 29,2–69,1%. Podobne wartości otrzymała Majewska i inni [2012], uzyskując odpowiednio 67 i 64,3% aktywności przeciwutleniającej wobec rodników DPPH. Polskie miody gryczane badane przez Wilczyńską [2011] charakteryzowały się aktywnością przeciwutleniającą wobec rodników DPPH na poziomie 56,4–100,0%, zaś w badaniach z 2014 roku ta sama autorka uzyskała wyniki w zakresie 70,6–76,2% [Wilczyńska 2014].

Tabela 2. Zawartość polifenoli ogółem i aktywność przeciwrodnikowa wobec rodników DPPH w miodach gryczanych

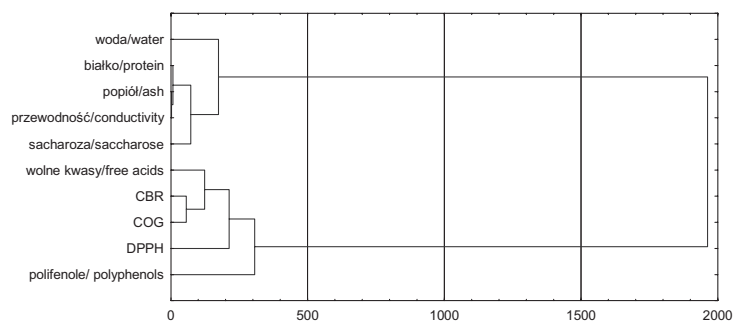
Table 2. Content of total polyphenols and antiradical activity against DPPH radicals in buckwheat honey

Próbka Sample	Polifenole ogółem Total polyphenols [mg GAE·100 g ⁻¹]	Aktywność przeciwrodnikowa wobec rodników DPPH – Antiradical activity against DPPH radicals [%]	Próbka Sample	Polifenole ogółem Total polyphenols [mg GAE·100 g ⁻¹]	Aktywność przeciwrodnikowa wobec rodników DPPH Antiradical activity against DPPH radicals [%]
MG1	125,2 ±0,5	72,4 ±0,8	MG10	96,6 ±0,2	63,3 ±0,6
MG2	60,5 ±0,3	41,1 ±0,3	MG11	65,6 ±0,3	45,9 ±0,3
MG3	71,1 ±0,2	49,1 ±0,8	MG12	120,8 ±0,5	75,5 ±0,7
MG4	95,2 ±0,4	56,5 ±0,4	MG13	52,8 ±0,4	28,2 ±0,3
MG5	104,4 ±0,4	68,3 ±0,6	MG14	65,8 ±0,2	44,1 ±0,4
MG6	41,6 ±0,3	29,7 ±0,3	MG15	50,9 ±0,2	28,6 ±0,7
MG7	119,7 ±0,2	75,1 ±1,0	MG16	113,7 ±0,7	67,5 ±0,2
MG8	114,7 ±0,3	68,6 ±0,5	MG17	86,9 ±0,1	52,7 ±0,4
MG9	126,1 ±0,1	75,6 ±0,6	×	×	×

Analiza skupień (CA) przeprowadzona metodą Warda wskazała na podobieństwo botaniczne badanych próbek miodów gryczanych w zależności od parametrów fizykochemicznych. Otrzymany dla zmiennych dendrogram, który ilustrował podobieństwo parametrów fizykochemicznych w miodach gryczanych, zaprezentował istnienie dwóch grup (rys. 1). W pierwszej grupie znajdowały się takie wyróżniki, jak: zawartość wody, popiołu, białka i sacharozy oraz przewodność elektryczna właściwa. W drugim klastrze występowały wyróżniki związane z zawartością cukrów bezpośrednio redukujących, cukrów ogółem, wolną kwasowością oraz z właściwościami przeciwutleniającymi, czyli zawartością polifenoli i zdolnością do dezaktywacji rodników DPPH.

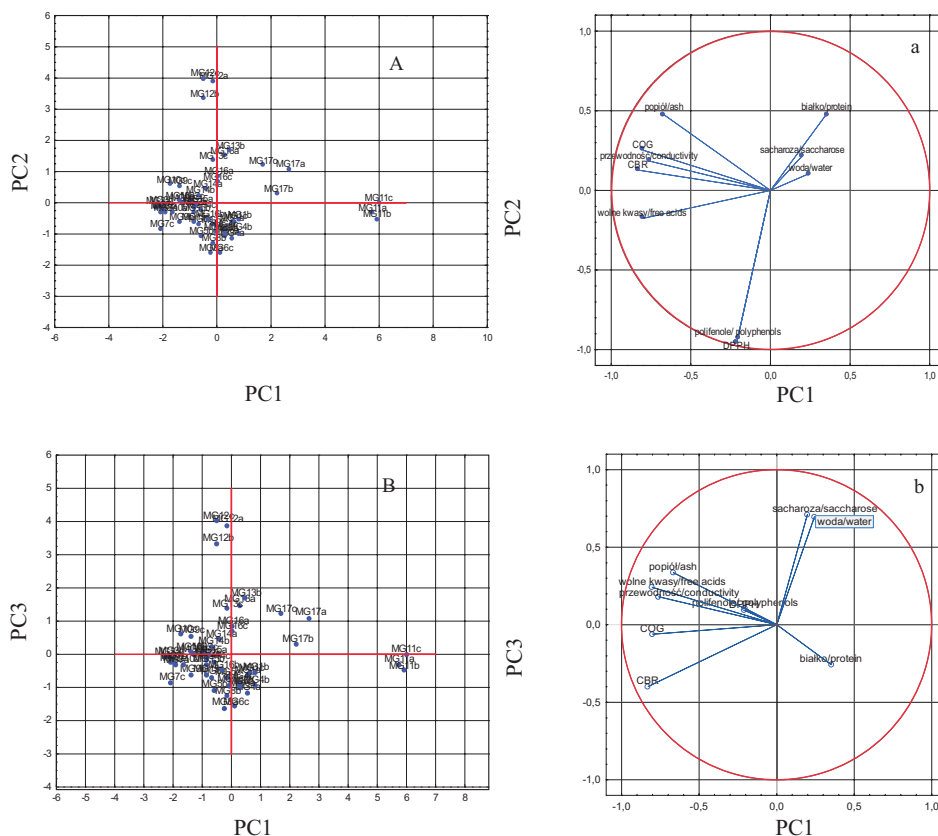
Oprócz analizy skupień przeprowadzono również analizę składowych głównych. Wyboru odpowiedniej liczby składowych głównych dokonano, analizując wykres osypiska uzyskany dla badanych miodów gryczanych. Stwierdzono, że prawidłowa będzie redukcja dziesięciu zmiennych do trzech składowych głównych, które wyjaśniają łącznie 77,8% całkowitej zmienności danych. Pierwsza ze składowych PC1 tłumaczy 45,99% zmienności, druga składowa (PC2) 16,12%, a trzecia (PC) 15,66% zmienności danych. Wielkości współczynników korelacji między zmiennymi a składowymi głównymi pokazały, że: pierwsza składowa (PC1) była silnie ujemnie skorelowana z zawartością wolnych kwasów, zawartością cukrów bezpośrednio redukujących (CBR) i cukrów ogółem (COG) oraz ujemnie skorelowane z przewodnością właściwą i zawartością popiołu; druga składowa główna (PC2) była silnie ujemnie skorelowana z właściwościami przeciwutleniającymi miodów, trzecia składowa główna (PC3) była dodatnio skorelowana z zawartością sacharozy i wody.

Na rysunku 2 przedstawiono rzut analizowanych miodów gryczanych na płaszczyznę wyznaczoną przez dwie składowe główne. Powierzchnia wyznaczona przez składowe



Rys. 1. Dendrogram zmiennych uzyskany metodą Warda

Fig. 1. Dendrogram variables obtained by the Ward method



Rys. 2. Wykresy współrzędnych czynnikowych (A, B) oraz zmiennych (a, b) wyznaczone w płaszczyźnie składowych głównych PC1 i PC2 oraz PC1 i PC3

Fig. 2. Charts coordinates factor (A, B) and variables (a, b) determined in the plane of the principal components PC1 and PC2 and PC1 and PC3

PC1 i PC2 (rys. 2A) wskazała, że czynnikami różnicującymi miód MG11 od pozostałych badanych miodów gryczanych była mała zawartość wolnych kwasów, cukrów ogółem i bezpośrednio redukujących, popiołu i niskie przewodnictwo elektryczne właściwe. Miód MG12 wyróżniał się na tle pozostałych miodów gryczanych dużymi wartościami parametrów związanych właściwościami przeciwutleniającymi oraz znaczną zawartością wody i sacharozy. Obszar ograniczony przez składowe główne PC1 i PC3 (rys. 2B) wskazał dodatkowo wysoki poziom sacharozy jako czynnik różnicujący miód gryczany o symbolu MG11. Dla miodu MG13 czynnikami różnicującymi go od pozostałych były duże zawartość sacharozy i popiołu i duże przewodnictwo elektryczne tego miodu oraz małe wartości parametrów związanych z jego właściwościami przeciwutleniającymi. Rzut na tę płaszczyznę pozwolił także na określenie cech różnicujących miód MG3, który charakteryzował się wysokim poziomem parametrów związanych z zawartością składników mineralnych oraz małą zawartością sacharozy.

WNIOSKI

1. Badane miody gryczane charakteryzowały się zmienną jakością. Niestety większość z analizowanych próbek wykazywała się zwiększoną zawartością wolnych kwasów i sacharozy, co może być oznaką niedojrzałości miodu.
2. Chemometryczna analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że do określania pochodzenia botanicznego badanych miodów gryczanych najlepiej przydają się takie markery, jak: zawartość wolnych kwasów, zawartość polifenoli ogółem oraz zdolność do dezaktywacji rodników DPPH, gdyż miody te charakteryzują się dużymi wartościami tych wskaźników.

LITERATURA

- Bogdanov S., Martin P., 2002. Honey authenticity: a revive. Swiss Bee Research Center Bern, Switzerland.
- Dyrektywa Rady 2001/110/WE odnosząca się do miodu. Dz.U. UE L164.
- Kodeks żywnościowy, 1981/2001. Revised Codex Standard of Honey.
- Kowalski S., Łukasiewicz M., Berski W., 2013. Applicability of physic-chemical parameters of honey for identification of the botanical origin. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 12(1), 51–59.
- Kumazawa S., Hamasaka T., Nakayama T., 2004. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. *Food Chem.* 84, 329–339.
- Kumazowa S., Tanigucki M., Shimura M., Kwon M-S., Nakayama T., 2002. Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *J. Agric. Food Chem.* 50, 373–377.
- Łuczycka D., Pentoš K., 2014. Wykorzystanie sieci neuronowych w modelowaniu zależności między wybranymi cechami fizykochemicznymi i elektrycznymi miodu. *ZPPNR* 576, 67–77.
- Majewska E., 2013. Studia nad wykorzystaniem wybranych parametrów fizyko-chemicznych i związków lotnych do określania autentyczności polskich miodów odmianowych. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.

- Majewska E., Kowalska J., 2011. Badanie korelacji pomiędzy przewodnością elektryczną i zawartością popiołu w wybranych miodach pszczelich. *Acta Agroph.* 17(2), 369–376.
- Majewska E., Kowalska J., Owerko B., 2012. Fizyko-chemiczne parametry wybranych miodów gryczanych dostępnych na rynku polskim. *Bromat. Chem. Toksykol.* 45(4), 1233–1238.
- Nagai I., Reiji I., Norio K., Nobutaka S., Toshio N., 2006. Characterization of honey from different floral sources. It's functional properties and effects of honey species on storage of meat. *Food Chem.* 97, 256–262.
- Pasini F., Gardini S., Marcazzan G.L., Caboni F.M., 2013. Buckwheat honeys: Screening of composition and properties. *Food Chem.* 141, 2802–2811.
- Popek S., 2002. A procedure to identify a honey type. *Food Chem.* 79, 401–406.
- Popek S., Halagarda M., Kurska K., 2017. A new model to identify botanical origin of Polish honeys based on the physicochemical parameters and chemometric analysis. *LWT – Food Sci. Technol.* 77, 482–487.
- Przybyłowski P., Wilczyńska A., 2001. Honey as an environmental market. *Food Chem.* 74, 289–291.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu. *Dz.U.* 2003 nr 181, poz. 1773.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 stycznia 2009 r. w sprawie metod analiz związanych z dokonywaniem oceny miodu. *Dz.U.* 2009 nr 17, poz. 94.
- Sanz M.L., Gonzalez M., De Lorenzo C., Sanz J., Martínez-Castro I., 2005. A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. *Food Chem.* 91, 313–317.
- Śliwińska A., Bazylak G., 2011. Wstępna ocena jakości miodów pszczelich na podstawie wybranych parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 44(3), 784–791.
- Tomaszewska-Gras J., Kijowski J., 2010. Zastosowanie różnicowej kolorymetrii skaningowej DSC do oceny właściwości termodynamicznych miodu pszczelego i substancji stosowanych do jego fałszowanie. *Nauka Przyr. Technol.* 4, 26–35.
- Wilczyńska A., 2011. Zmiany barwy oraz aktywności antyoksydacyjnej miodów podczas przechowywania. *Bromat. Chem. Toksykol.* 44(3), 945–950.
- Wilczyńska A., 2014. Effect of filtration on colour, antioxidant activity and total phenols of honey. *LWT – Food Sci Technol.* 57, 767–774.
- Yen G-C., Chen H-Y., 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.* 43, 27–32.
- Zujko M.E., Witkowska A.M., Łapińska A., 2005. Właściwości antyoksydacyjne miodów pszczelich. *Bromat. Chem. Toksykol.* 38(1), 7–11.

APPLICATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND CHEMOMETRIC METHODS TO EVALUATED THE QUALITY AND THE AUTHENTICITY OF THE BUCKWHEAT HONEY

Summary. An increasing commercial interest to produce monofloral honey is being observed due to many consumers appreciate the possibility to choose between different types of monofloral honeys. Adulteration of honey is possible, so its quality must be controlled analytically with the aim of guaranteeing the authenticity and protecting the consumer against commercial speculation. Physicochemical parameters, carbohydrates profile, mineral content, and recently the phenolic compound profiles, together with several chemometric techniques have been suggested as criteria for the characterization

of monofloral honeys. Thus, the aim of the present study was to characterize and classify buckwheat honeys on physicochemical parameters values and their combination using chemometrics. The experimental material comprised of 17 samples of buckwheat honeys. The honey samples analyzed were produced in apiaries located throughout two regions of Poland: Warmia and Masuria (8 samples) and Lubelskie (9 samples). The botanical origin of honey samples were verified using a pollen analysis. The following parameters were determined: water content by measurement of refractive index, total ash content by incinerating honey samples in a muffle furnace at a temperature of 550°C, reducing sugars, total sugars and sucrose content using Luff-Schoorl method, free acid content, electrical conductivity, protein content, total phenolic content and scavenging activity against DPPH radical. The studied buckwheat honey was characterized by variable quality. Unfortunately, most of the analyzed samples showed increased content of free acids and sucrose, which may be a sign of honey's immaturity. Chemometric analysis of the obtained results showed that for the determination of the botanical origin of tested buckwheat honey, such markers as the free acid content, the total polyphenol content and the ability to deactivate the DPPH radicals are the best because they are characterized by high values of these indicators.

Key words: buckwheat honey, quality, chemometric, polyphenol, DPPH