

ZAWARTOŚĆ PROLINY JAKO WSKAŹNIK AUTENTYCZNOŚCI MIODÓW

Miód wytwarzany jest praktycznie bez ingerencji człowieka. Głównym czynnikiem mającym wpływ na jego jakość jest surowiec oraz prawie każdy z etapów procesu technologicznego. Degradację jakościową miodu sygnalizuje najczęściej: obniżona liczba diastazowa, podwyższona zawartość 5-HMF (5-hydroksymetylofurfuralu) i sacharozy łącznie z melecytosą, zawartość wody, prolina, niewłaściwe cechy organoleptyczne, wartość przewodności elektrycznej oraz zafalszowania. Celem pracy było określenie, czy pomiar wybranych fizykochemicznych parametrów jakości pozwala na pośrednie określenie poziomu zawartości proliny, która jest traktowana jako wskaźnik autentyczności (braku zafalszowania) miodów. Zbadano związki między zawartością proliny a pozostałymi zmiennymi opisującymi próbki miodu. Na podstawie wyników, wykorzystując regresję wieloraką, zbudowano model pozwalający na pośrednie określenie poziomu zawartości proliny w miodzie.

Słowa kluczowe: miód, autentyczność żywności, prolina.

WSTĘP

Miód wytwarzany jest praktycznie bez ingerencji człowieka. Głównym czynnikiem mającym wpływ na jego jakość jest surowiec, jak również każdy z etapów jego procesu technologicznego. Czynniki decydujące o ostatecznej jakości miodu można podzielić na dwie grupy: związane z uwarunkowaniami środowiskowymi oraz te zależne od warunków panujących w pasiece (od momentu odebrania plastrów z ula). Wśród tych ostatnich wyróżnia się: jakość środowiska przyrodniczego oraz obszarów uprawianych przez człowieka, procesy przetwórcze, takie jak: ogrzewanie (rekrytalizacja), fermentacja, higiena pozyskiwania miodu, filtracja i inne [4].

Degradację jakościową miodu sygnalizuje najczęściej: obniżona liczba diastazowa, podwyższona zawartość 5-HMF (5-hydroksymetylofurfuralu) i sacharozy łącznie z melecytosą, zawartość wody, prolina, niewłaściwe cechy organoleptyczne, wartość przewodności elektrycznej oraz zafalszowania. Odchylenia od zawartości powyższych parametrów mogą świadczyć o domieszkach miodu importowanego, przegrzaniu lub zbyt długim okresie przechowywania miodu [4, 5].

Ze względu na fakt, że miód uzyskuje na rynkach światowych stosunkowo wysoką cenę, zawsze był on przedmiotem fałszowania. Odbywa się ono głównie na etapie dokarmiania pszczół sacharozą, poprzez dodawanie do miodu syropów otrzymanych ze skrobi, a także przy coraz powszechniejszym deklarowaniu

nieprawidłowego pochodzenia surowcowego. W ostatnim czasie nagminnym procederem stało się dodawanie do miodu przez nieuczciwych pszczelarzy oraz niektóre firmy zajmujące się obrotem miodem, tzw. inwertów, w celu zwiększenia jego masy towarowej i osiągnięcia szybkich zysków. Jest to proceder nielegalny i obcy etyce pszczelarskiej [5].

W ostatnich latach notuje się wzmożone działania pszczelarzy, ukierunkowane na zagadnienia związane z wysoką jakością miodu, gdyż tylko ona w warunkach silnej konkurencji, nasycenia rynku oraz zwiększonych wymagań jego podmiotów zapewnia zbyt produkowanego miodu.

Celem pracy jest określenie, czy pomiar wybranych fizykochemicznych parametrów jakości pozwala na pośrednie określenie poziomu zawartości proliny, która jest traktowana jako wskaźnik autentyczności (braku zafałszowania) miodów. Zbadano związki między zawartością proliny a pozostałymi zmiennymi, opisującymi próbki badanej populacji miodów. Na podstawie wyników, wykorzystując regresję wieloraką, zbudowano model pozwalający na pośrednie określenie poziomu zawartości proliny w miodzie.

1. PROLINA

Jedną z determinant jakości miodu oraz czynnikiem, który ma decydujące znaczenie w kontekście jego autentyczności (braku zafałszowania), jest prolina. Aminokwasy stanowią niewielki udział procentowy w składzie miodu, będąc jednak bardzo ważnymi jego składnikami. Są one bowiem prekursorami związków zapachowych, a w organizmach – substratami produkcji białek. Aminokwasy w miodach pochodzą z pyłku roślinnego lub są dodawane przez pszczoły w procesie przetwarzania nektaru kwiatowego w miód. Głównym aminokwasem pochodzącym od pszczoł jest prolina, której zawartość w miodach stanowi 50–85% całkowitej zawartości aminokwasów. Zawartość proliny może stanowić kryterium autentyczności (braku zafałszowania) miodu, gdyż w miodach wytworzonych przez pszczoły karmione sacharozą jej zawartość wynosi ok. 10 mg/100 g [2].

Codex Stan oraz PN-88/A-77626 zamieszczają metodę oznaczania zawartości proliny, która polega na jej wyodrębnieniu z innych aminokwasów miodu za pomocą izopropanolu i na kolorymetrycznym pomiarze jej barwnego kompleksu z ninhydryną [1, 3]. Zawartość tego związku w miodach, zgodnie z wymaganiami nie powinna być niższa niż 25 mg/100 g [1, 3].

2. ZAKRES BADAŃ

Materiał doświadczalny stanowiły próbki miodów odmianowych, należących do następujących typów i odmian: miód akacjowy, lipowy, wielokwiatowy, gryczany, wrzosowy, rzepakowy, nektarowo-spadziowy oraz spadziowy, pochodzące od różnych producentów z obszaru całej Polski, pozyskiwane w latach 2010–2012.

Ogółem poddano badaniom 72 próbki miodu niestandardyzowanego. Próbkę miodów znajdowały się w opakowaniach jednostkowych, które stanowiły słoiki szklane o pojemności 0,25 dm³ i 0,5 dm³ z zamknięciem „Twist off”. Próbkę były przechowywane w szczelnie zamkniętych opakowaniach, w temperaturze 16–20°C. Badania zostały wykonane w dwóch bezpośrednio po sobie następujących latach zbioru.

W związku z realizacją sformułowanego celu pracy przeprowadzono oznaczenie następujących fizykochemicznych wskaźników jakości: przewodności elektrycznej właściwej, zawartości związków mineralnych wyrażonych jako zawartość popiołu ogólnego, a także: zawartości ekstraktu ogólnego, wody, kwasowości ogólnej, cukrów ogółem, cukrów bezpośrednio redukujących, sacharozy, lepkości dynamicznej, kwasowości czynnej (pH), liczby diastazowej, zawartości 5-HMF, proliny [1, 3].

Powyższe oznaczenia wykonane zostały w trzykrotnym powtórzeniu. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem pakietów programu Statistica, badając związki między zawartością prolina a pozostałymi zmiennymi opisującymi próbkę miodu. Następnie zbudowano model regresyjny dla zmiennej prolina (mg/100 g). Model został zbudowany za pomocą regresji wielorakiej.

3. WYNIKI

Poniżej przedstawiono proces opracowania modelu, pozwalającego na szacowanie zawartości prolina w badanych próbkach miodu, na podstawie statystycznego aspektu eksperymentu.

Tabela 1. Model regresji zmiennej zależnej

Table 1. Regression model of the dependent variable

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: Prolina						
R= 0,86 R ² = 0,74						
F(10,61)=7,9476 p<,00000 Błąd std. estymacji: 10,030						
N=72	b*	Bł. std. z b*	b	Bł. std. z b	t(61)	p
W. wolny			-584,995	695,7620	-0,84080	0,403745
Przewodność	-0,689426	0,237551	-3,580	1,2334	-2,90223	0,005149
Popiół	1,344809	0,252128	98,773	18,5182	5,33383	0,000001
Ekstrakt	0,765569	0,957785	5,642	7,0584	0,79931	0,427211
Woda	0,863499	0,959039	6,330	7,0305	0,90038	0,371459
Kwas	0,359774	0,120165	7,007	2,3404	2,99399	0,003973
Cukry ogółem	0,110396	0,213218	0,322	0,6227	0,51776	0,606496
Cukry reduk.	0,210177	0,237260	0,657	0,7413	0,88585	0,379176
Lepkość	-0,080430	0,096108	-7,337	8,7672	-0,83688	0,405928
pH	-0,088568	0,115255	-5,302	6,9001	-0,76845	0,445185
Liczba diastazowa	0,079674	0,101286	0,160	0,2036	0,78663	0,434546

W wyniku budowy modelu metodą krokową wsteczną otrzymuje się model postaci (tab. 2):

Tabela 2. Model zbudowany metodą krokową wsteczną

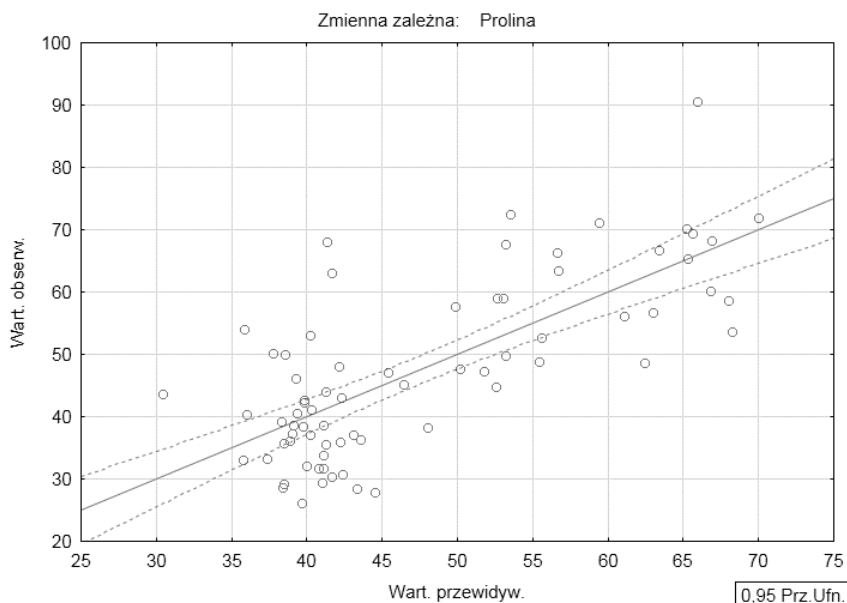
Table 2. The model made by backward step method

R= 0,84 R ² = 0,71 F(4,67)=19,719 p<.00000 Błąd std. estymacji: 9,8423						
N=72	b*	Bł. std. z b*	b	Bł. std. z b	t(67)	p
W. wolny			-39,7238	34,45159	-1,15303	0,252995
Przewodność	-0,641259	0,202047	-3,3295	1,04906	-3,17381	0,002273
Popiół	1,266450	0,215808	93,0176	15,85058	5,86840	0,000000
Kwas	0,335556	0,109027	6,5354	2,12346	3,07773	0,003021
Cukry reduk.	0,285969	0,134640	0,8935	0,42066	2,12396	0,037369

Spośród mierzonych zmiennych najlepszą zmienną opisującą zastępującą zawartość proliny (zmienna zależna: prolina) jest kombinacja liniowa zmiennych: przewodność, zawartość popiołu, kwasowość oraz zawartość cukrów redukujących. Uzyskuje się model postaci:

Prolina = -39,72-3,33*Przewodność + 93,02 * Popiół + 6,5 * Kwas + 0,89 * Cukry reduk.

Uzyskaną bardzo dobrą zgodność odzwierciedla wysoki współczynnik determinacji dla tego modelu R² = 0,71.



Rys. 1. Ilustracja graficzna otrzymanego modelu

Fig. 1. Graphic illustration of the resulting model

Źródło: opracowanie własne.

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przeanalizowano związki pomiędzy zawartością proliny a pozostałymi zmiennymi (fizykochemicznymi determinantami jakości), opisującymi badane próbki miodu. Z wykorzystaniem regresji wielorakiej zbudowano model, który potwierdził, że pomiar wybranych fizykochemicznych parametrów jakości może być wykorzystany do pośredniego określenia poziomu zawartości proliny, która jest traktowana jako wskaźnik autentyczności (braku zafałszowania) miodów.

LITERATURA

1. *Codex Standard for Honey* (1981), *European Regional Standard* 12, Rev. 1, 1987, Rev. 2, 2001.
2. Janiszewska K., Aniołowska M., Howis M., Nowakowski P., *Kompozycja wolnych aminokwasów jako marker źródła pochodzenia miodów*, „Przemysł Chemiczny”, 2011, nr 90(5), s. 806–808.
3. PN-88/A-77626. *Miód pszczele* (wraz ze zmianami – biuletyn PKNMiJ nr 1/90, poz.1, nr 10/91, poz.67, nr 12/93, poz. 71).
4. Szczęśna T., *Problemy z jakością miodu na rynku krajowym*, „Pasieka”, 2003, nr 3.
5. Wilczyńska A., Przybyłowski P., *Evaluation of quality of honey*, The XV Symposium of IGWT „Global Safety of Commodity and Environment Quality of Life”, Kyiv, Ukraine, 12–17.09.2006, Proceedings, vol. II, s. 743–747.

CONTENT OF PROLINE AS AN INDICATOR OF HONEYS AUTHENTICITY

Summary

Honey is produced with virtually no human intervention. The main factor which affects the quality of honey are raw materials, and almost every stage of the process. Degradation of the quality of honey can be indicated by: reduced diastase, increased the content of 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural) and sucrose together with melezitose, water content, proline, improper organoleptic characteristics, the electrical conductivity and adulteration. The aim of the study was to determine whether the measurement of selected physical and chemical quality parameters allows the indirect determination of the levels of proline, which is an indicator of authenticity (lack of adulteration) of honey. Examined the relationship between the content of proline and other variables describing the sample of honey. Based on the results, there was built regression model, that allows to measure level of proline content in honey.

Keywords: honey, proline, food authenticity.