

# Hydroxymethylfurfural content, diastase activity and colour of multifloral honeys in relation to origin and storage time

## Zawartość hydroksymetylfurfuralu, aktywność diastazy i barwa miodów wielokwiatowych w zależności od pochodzenia i czasu przechowywania

Monika KĘDZIERSKA-MATYSEK<sup>1</sup>, Anna WOLANCIUK<sup>2\*</sup>, Mariusz FLOREK<sup>1</sup>, Piotr SKAŁECKI<sup>2</sup> and Anna LITWIŃCZUK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Instrumental Analysis of Food, University of Life Sciences in Lublin, Akademicka 13, 20-950 Lublin, Poland

<sup>2</sup>Department of Commodity Science and Processing of Raw Animal Materials, University of Life Sciences in Lublin, Akademicka 13, 20-950 Lublin, Poland, correspondence: [anna.wolanciuk@up.lublin.pl](mailto:anna.wolanciuk@up.lublin.pl)

### Abstract

The aim of the study was to compare the quality of multifloral honeys in relation to origin (domestic vs. foreign), and storage time (before vs. after the date of minimum durability) available on the Polish retail market. The study was conducted on 24 samples of multifloral honey, including domestic ones (i.e. originated directly from beekeepers in open-air markets, or purchased in a retail chain), and foreign (i.e. from inside or outside the EU) bought in hypermarkets. In addition, the study comprised 5 samples of honey after the date of minimum durability. The content of hydroxymethylfurfural (5-HMF), diastase number (DN) and colour according to CIE  $L^*a^*b^*$  were determined in honeys. In the fresh multifloral honeys (irrespective of origin) the content of 5-HMF ranged from 1.17 to 18.54 mg·kg<sup>-1</sup>, and DN ranged from 8.36 to 34.88. Thus all samples met the legal requirements (5-HMF < 40 mg·kg<sup>-1</sup> and DN < 8 on the Schade scale). Significant ( $P \leq 0.01$ ) deterioration in the quality of the honey was noted after the date of minimum durability. The mean HMF content (93.87 mg·kg<sup>-1</sup>) was twice as high as the acceptable value, and the mean DN (6.45) was lower than the accepted limit. Significant differences ( $P \leq 0.01$ ) were noted between mean values for all colour coordinates considering the date of minimum durability. The colour of the honey after the date of minimum durability was significantly darker and had lower saturation ( $L^*=43.18$  and  $C^*=21.23$ ) than the fresh honey ( $L^*=62.11$  and  $C^*=32.66$ ).

**Keywords:** colour, diastase number, hydroxymethylfurfural, multifloral honeys, origin, quality, storage time

## Abstrakt

Celem pracy było porównanie jakości miodów wielokwiatowych dostępnych na polskim rynku detalicznym w zależności od ich pochodzenia (krajowe vs. zagraniczne) oraz czasu przechowywania (przed lub po upływie daty minimalnej trwałości). Badaniami objęto 24 próby miodów wielokwiatowych, w tym krajowe (tj. niekonfekcjonowane zakupione na bazarach bezpośrednio od pszczelarzy i nabyte w detalicznej sieci handlowej) i zagraniczne (z krajów członkowskich Unii Europejskiej i spoza niej) zakupione w hipermarketach. Dodatkowo oceniono 5 prób zakupionych wcześniej miodów, dla których minęła już data ich minimalnej trwałości. W miodach oznaczono zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), wartość liczby diastazowej (LD) oraz barwę wg CIE  $L^*a^*b^*$ . W świeżych miodach wielokwiatowych (niezależnie od pochodzenia) zawartość 5-HMF wahała się od 1,17 do 18,54  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a wartość LD od 8,36 do 34,88. Tym samym wszystkie próby spełniały ustawowe wymagania ( $<40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla 5-HMF i  $>8$  wg skali Schade dla LD). Wykazano istotne ( $P\leq 0,01$ ) obniżenie jakości miodów po upływie daty minimalnej trwałości. Przeciętna zawartość HMF (93,87  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) była dwukrotnie większa niż wartość dopuszczalna, podobnie średnia wartość LD (6,45) była niższa od przyjętego limitu. Wykazano istotne różnice ( $P\leq 0,01$ ) pomiędzy średnimi wartościami wszystkich parametrów barwy miodów w zależności od czasu przechowywania. Barwa miodów po upływie daty minimalnej trwałości była istotnie ciemniejsza i o mniejszym nasyceniu ( $L^*=43,18$  i  $C^*=21,23$ ) w porównaniu do miodów świeżych ( $L^*=62,11$  i  $C^*=32,66$ ).

**Słowa kluczowe:** hydroksymetylofurfural, jakość, liczba diastazowa, miody wielokwiatowe, pochodzenie, przechowywanie

## Detailed abstract

The origin of honey available in Polish market is varied. The vast majority of purchasers (88.3%) choose domestically produced honey, while for some customers (11.3%) the origin of the product is not important. In terms of varieties, those surveyed mainly prefer honeydew honey from conifer, linden and multifloral honeydew. Long-term storage of honey in conjunction with high temperature and exposure to light causes changes in honey involving an increase in the content of hydroxymethylfurfural (5-HMF) and a decrease in  $\alpha$ -amylase activity. Honey also becomes darker during storage, which is perceived negatively by consumers. The aim of the study was to compare the quality of multifloral honeys in relation to origin, i.e. domestic (from beekeepers or retail chain in Poland) vs. foreign (from countries in and outside of the European Union), and storage time, taking into account the date of minimum durability. The study was conducted on 24 samples of multifloral honey, including 10 unpackaged honeys purchased directly from beekeepers in open-air markets, and 14 purchased in a retail chain, distinguishing two groups, i.e. domestic or foreign (from inside or outside the EU). In addition, the study was extended by 5 samples of domestic honeys, which were bought earlier in hypermarkets and stored after the date of minimum durability at room temperature and in the dark and then analyzed. The content of hydroxymethylfurfural (5-HMF), diastase number (DN) and colour according to CIE  $L^*a^*b^*$  were determined in the honey for all samples. In the

fresh multifloral honeys (irrespective of origin) the content of 5-HMF ranged from 1.17 to 18.54 mg·kg<sup>-1</sup>, and DN ranged from 8.36 to 34.88. Thus all samples met the legal requirements (5-HMF<40 mg·kg<sup>-1</sup> and DN<8 on the Schade scale). In the Polish store bought honeys and those from countries inside and outside the EU the content of 5-HMF (8.98 and 8.55 mg·kg<sup>-1</sup>) was nearly twice that of the marketplace honeys (4.89 mg·kg<sup>-1</sup>). The significantly ( $P\leq 0.05$ ) highest diastase number was noted in the honeys purchased directly from beekeepers at the open-air markets (23.23) in comparison with honey bought at hypermarkets (11.58-13.19). Significant ( $P\leq 0.005$ ) deterioration in the quality of the honey was noted after the date of minimum durability. The mean HMF content (93.87 mg·kg<sup>-1</sup>) was twice as high as the acceptable value, and the mean DN (6.45) was lower than the accepted limit. The Polish honey purchased in hypermarkets had about twice as much ( $P\leq 0.01$ ) of redness ( $a^*=11.58$ ) as the domestic honey bought at open-air markets ( $a^*=6.7$ ) and the foreign honeys ( $a^*=4.55$ ). No significant differences were noted for yellowness ( $b^*$ ) and saturation ( $C^*$ ) in the honeys. The significantly ( $P\leq 0.05$ ) greatest lightness and hue values were noted in the case of the foreign honeys purchased at the hypermarket (on average  $L^*=70.14$  and  $h^\circ=82.8$ ), while the lowest values were noted for the domestic products from the hypermarket ( $L^*=56.49$  and  $h^\circ=71.3$ ). Significant differences were noted between mean values for all colour coordinates before and after the date of minimum durability. The colour of the honey after the date of minimum durability was significantly darker and had lower saturation than the fresh honey. The lightness ( $L^*$ ) of the honeys after the date of minimum durability decreased by 30% (from 62.56 to 43.18,  $P\leq 0.005$ ), as well yellowness ( $b^*$ ) by 18.99 units ( $P\leq 0.005$ ), while the redness ( $a^*$ ) increased by 3.61 units ( $P>0.05$ ). To sum up, the quality of multifloral honeys available in the retail chain was highly dependent on their origin, while the best parameters were noted for the honeys purchased directly from beekeepers. After the date of minimum durability the honey did not meet requirements for maximum HMF content or DN, and their colour deteriorated significantly as well.

## Wstęp

Miód pszczeli jest produktem naturalnym, pochodzenia roślinno-zwierzęcego i może być spożywany w stanie nieprzetworzonym. W zależności od zebranego przez pszczoły pożytku powstaje miód nektarowy, spadziowy lub mieszany, tj. nektarowo-spadziowy. Miód nektarowy pochodzący z przewodniej rośliny, określany jest nazwą tej rośliny, natomiast wielokwiatowy pochodzi z wielu roślin (pyłek żadnej z roślin nie dominuje) (Dz. U. z 2004 r., nr 40, poz. 370). Miody wielokwiatowe pozyskiwane są najczęściej z sadów owocowych i terenów pożytków kwiatowych (Lampeitl, 2011). Miód wielokwiatowy w postaci patoki ma barwę jasnokremową do herbacianej. Po skryształowaniu jest cieczą gęstą, drobnoziarnistą, o barwie od jasnożółtej do jasnobrażowej. Charakteryzuje się silnym zapachem (podobnym do wosku pszczelego), smakiem słodkim od łagodnego do ostrego, z gorzkawym posmakiem (PN-88/A-77626). W roku 2014 produkcja miodu w Polsce wyniosła ponad 22 tys. ton, przy czym najwięcej (ok. 3 tys. ton) pozyskano na Lubelszczyźnie. Najwięcej miodu sprowadzono do Polski z Chin i Ukrainy (łącznie ok. 11,3 tys. ton), zaś całkowity import wynosił ok. 22,6 tys. ton (Semkiw, 2015). Konsumenci najczęściej kupują miód bezpośrednio od pszczelarzy, traktując taki produkt jako

lepszy jakościowo niż ten ze sklepu (Roman i in., 2013). Miody dostępne w polskich sklepach są różnego pochodzenia, jednak zdecydowana większość kupujących (88,3%) wybiera miody wyprodukowane w kraju, natomiast dla 11,3% klientów pochodzenie towaru nie ma znaczenia (Giemza, 2004). Na podstawie analiz przeprowadzonych w Polsce przez Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów zakwestionowano 22,5% badanych partii miodów (20 z 89) (UOKiK, 2009). W produktach z domieszką miodów spoza UE stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości 5-HMF (w zakresie od 48,4 do 70,6 mg·kg<sup>-1</sup>). Miody wielokwiatowe są preferowane przez konsumentów nie tylko ze względu na właściwości sensoryczne, ale i prozdrowotne, które wynikają z obecności związków biologicznie czynnych. Dlatego jednym z najważniejszych wskaźników charakteryzujących jakość miodów jest liczba diastazowa – wyrażająca enzymatyczną aktywność miodu. Innym identyfikatorem świeżości i autentyczności miodów jest zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), związku o potencjalnym działaniu cytotoksycznym i kancerogennym (Capuano i Fogliano, 2011; Kowalski i in., 2013). Naturalnym procesem zachodzącym podczas przechowywania miodu jest jego krystalizacja. W celu upłynnienia miód poddaje się działaniu podwyższonej temperatury. Podczas niewłaściwie przeprowadzonej dekrystalizacji dochodzi do przegrzania miodu, co prowadzi do obniżenia jego jakości. W efekcie zwiększa się stężenie 5-HMF, obniża natomiast aktywność  $\alpha$ -amylazy (wyrażonej liczbą diastazową). Podobne zmiany w miodzie powoduje także jego długotrwałe przechowywanie połączone z wysoką temperaturą i ekspozycją na światło. Proces ogrzewania oraz przechowywanie miodu wpływają na jego pociemnienie, co jest negatywnie odbierane przez konsumentów (Wilczyńska, 2011a).

Celem pracy było porównanie zawartości 5-HMF, wartości liczby diastazowej (LD) i instrumentalnych wyróżników barwy miodów wielokwiatowych w zależności od ich pochodzenia, tj. krajowych (wyprodukowanych w Polsce) oraz zagranicznych (z krajów członkowskich Unii Europejskiej i spoza niej) oraz czasu przechowywania – uwzględniającego datę minimalnej trwałości.

## Materiał i metody badań

Badaniami objęto łącznie 24 próby miodów wielokwiatowych zakupionych na terenie Lublina, w tym 10 na bazarach i 14 w hipermarketach. Miody bazarowe zakupione bezpośrednio od pszczelarzy były nieogrzewane i niestandardyzowane oraz zostały wyprodukowane wyłącznie z pożytków zlokalizowanych na Lubelszczyźnie w roku 2015. Miody zakupione w hipermarketach i będące w okresie pełnej przydatności do spożycia, podzielono na 2 grupy w zależności od pochodzenia deklarowanego przez producenta na etykiecie. Wyróżniono 5 produktów krajowych i 4 zagraniczne (z krajów członkowskich Unii Europejskiej i spoza niej). Dodatkowo do badań włączono grupę 5 krajowych miodów zakupionych wcześniej w hipermarketach, dla których upłynęła data minimalnej trwałości (1: grudzień 2013; 2: maj 2014; 3: wrzesień 2014; 4: sierpień 2015; 5: luty 2016). Do momentu wykonania analiz wszystkie miody przechowywano w zaciemnionym miejscu w temperaturze pokojowej. Wszystkie analizy chemiczne i pomiary barwy wykonano w marcu 2016 roku.

Zawartość 5-HMF (mg·kg<sup>-1</sup>) oznaczono metodą White'a (1979), a absorbancję mierzono za pomocą spektrofotometru Carry 300 Bio (Varian, Australia PTY, Ltd.),

przy długości fali 284 i 336 nm. Liczbę diastazową (LD, w jednostkach Schade w 1 g miodu) oznaczono za pomocą tabletek Phadebas (Honey Diastase Test, Magle AB, Lund, Sweden), a absorbcją roztworu mierzono za pomocą spektrofotometru Varian Carry 300 Bio, przy długości fali 620 nm (Dz. U. z 2009 r., nr 17, poz. 94).

Barwę miodów mierzono za pomocą kolorymetru Minolta CR-310 Chroma Meter z głowicą pomiarową o średnicy 50 mm (Minolta Camera Co. Ltd., Osaka, Japonia) (Kędzierska-Matysek i in., 2016a). Wyniki pomiarów instrumentalnych w systemie CIE L\*a\*b\* (CIE, 2004) podano jako: L\*- jasność metryczna, a\*- barwa czerwona-zielona, b\*- barwa żółta-niebieska, C\*- nasycenie i h°- odcień.

Dane opracowano statystycznie za pomocą programu Statistica 13 (Dell Inc., 2016). Z uwagi na liczebność i charakter danych uzyskanych w prezentowanych badaniach pilotażowych wykorzystano pakiet Statystyki nieparametryczne. Wpływ pochodzenia na jakość miodów (porównanie wielu grup niezależnych) zweryfikowano za pomocą testu ANOVA rang Kruskala-Wallisa i testu mediany. Do porównania jakości miodów przed i po upływie daty minimalnej trwałości (porównanie dwóch grup niezależnych) wykorzystano test Kołmogorowa-Smirnowa. W tabelach podano wartości dla średnich, median i odchylenia przeciętnego poszczególnych zmiennych zależnych.

## Wyniki i dyskusja

Wyniki oznaczeń zawartości 5-hydroksymetylofurfuralu, wartości liczby diastazowej i parametrów barwy wg CIE L\*a\*b\* w miodach wielokwiatowych w zależności od pochodzenia przedstawiono w tabeli 1. Pochodzenie miodów nie wpłynęło istotnie na zawartość 5-HMF, przy czym jego koncentracja była bardzo zróżnicowana tzn. od 1,17 do 18,54 mg·kg<sup>-1</sup>. W krajowych świeżych miodach pochodzących z bazaru przeciętna zawartość 5-HMF była najniższa (4,89 mg·kg<sup>-1</sup>), co może świadczyć o ich wysokiej jakości będącej efektem odpowiednich warunków pozyskiwania i przechowywania. Niską zawartość 5-HMF, wynoszącą przeciętnie 7,48 mg·kg<sup>-1</sup> (zakres od 5,69 do 10,7 mg·kg<sup>-1</sup>) stwierdzono również w serbskich nieogrzewanych miodach wielokwiatowych (Prica i in., 2015). Jeszcze niższą zawartość 5-HMF (mg·kg<sup>-1</sup>) oznaczono w miodach wielokwiatowych zakupionych bezpośrednio od pszczelarzy w Czechach (1,69-5,51) (Bartáková i in., 2011), Chorwacji (1,86-6,33) (Filipi i in., 2012) i Bułgarii (3,36-4,38) (Elencheva-Karaneycheva i in., 2012). Przeciwnie, Majewska i in. (2010) podają, że wielokwiatowe miody pszczele zakupione bezpośrednio u pszczelarzy zawierały w 1 kg od 4,8 aż do 27,9 mg 5-HMF, a w jednej z próbek stwierdzono przekroczenie dopuszczalnego poziomu tego związku (66 mg·kg<sup>-1</sup>). Zdaniem autorów przyczyną takiego stanu był nieprawidłowo przeprowadzony proces dekrystalizacji miodu. Śliwińska i in. (2012) na podstawie analiz wykonanych bezpośrednio po zakupie stwierdzili w dwóch miodach wielokwiatowych pierwotnie wyższą zawartość 5-HMF, niż przyjęty limit, wynoszącą 57,0 i 87,6 mg·kg<sup>-1</sup>. Podczas 16 tyg. przechowywania w warunkach cyklicznie zmieniającej się temp. 4 i 30 °C w miodach zaobserwowano spadek zawartości 5-HMF, co mogło prowadzić do fałszywie dodatniej oceny ich jakości. Przechowywanie miodu w zamrażarce pozwala natomiast utrzymywać jego wysoką jakość przez długi czas (Horn, 2008). Kędzierska-Matysek i in. (2016a) wykazali, że miód przechowywany w temperaturze -20 °C przez 18 miesięcy zawierał w 1 kg 1,52 mg 5-HMF tj. o ponad 50% mniej w porównaniu do miodów świeżych.

Table 1. The content of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), the diastase number (LD), and colour coordinates (CIE L\*a\*b\*) in multifloral honeys depending on the origin

Tabela 1. Zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), wartość liczby diastazowej (LD) i parametry barwy (CIE L\*a\*b\*) wielokwiatowych miodów pszczelich w zależności od pochodzenia

Descriptive statistics Statystyki opisowe	Domestic Krajowe		Foreign Zagraniczne	P
	Open-air market Bazar	Hypermarket Hipermarket	Hypermarket Hipermarket	
5-HMF (mg·kg <sup>-1</sup> )				
M	4.89	8.98	8.55	>0.05
Me	3.49 <sup>a</sup>	8.77 <sup>b</sup>	6.45 <sup>ab</sup>	≤0.05
D	3.09	1.38	4.99	
LD				
M	23.23	13.19	11.58	>0.05
Me	24.83 <sup>b</sup>	12.94 <sup>a</sup>	10.7 <sup>a</sup>	≤0.05
D	7.72	3.02	1.42	
CIE L*				
M	61.65 <sup>ab</sup>	56.49 <sup>a</sup>	70.14 <sup>b</sup>	≤0.05
Me	60.28	55.52	69.83	>0.05
D	5.13	5.6	2.76	
CIE a*				
M	6.7 <sup>A</sup>	11.58 <sup>B</sup>	4.55 <sup>A</sup>	≤0.01
Me	7.42 <sup>a</sup>	10.75 <sup>b</sup>	5.07 <sup>a</sup>	≤0.05
D	1.63	1.31	1.85	
CIE b*				
M	26.68	37.45	35.43	>0.05
Me	25.67	40.92	31.49	>0.05
D	2.93	10.71	8.17	
CIE C*				
M	27.57	39.36	35.76	>0.05
Me	26.78	43.41	31.92	>0.05
D	3.12	10.41	8.21	
CIE h°				
M	76.1 <sup>ab</sup>	71.3 <sup>a</sup>	82.8 <sup>b</sup>	≤0.05
Me	75.8	70.5	83.1	>0.05
D	2.4	4.8	2.3	

M – mean; Me – median; D – the average absolute deviation

a, b – means in rows marked with different letters differ significantly  $P \leq 0.05$

A, B – means in rows marked with different letters differ significantly  $P \leq 0.01$

M – średnia; Me – mediana; D – odchylenie przeciętne

a, b – średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie  $P \leq 0,05$

A, B – średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie  $P \leq 0,01$

W miódach sklepowych pochodzących z Polski oraz z UE i spoza UE zawartość 5-HMF była niemal dwukrotnie wyższa (8,98 i 8,55 mg·kg<sup>-1</sup>) w porównaniu do bazarowych (4,89 mg·kg<sup>-1</sup>). Wyższa zawartość 5-HMF w miódach zakupionych w hipermarketach może być skutkiem ich podgrzania w procesie dekrystalizacji przed rozlewem produktu do opakowań jednostkowych. Wyniki badań własnych potwierdzają wcześniejsze obserwacje Sanza i in. (2003), którzy wykazali wyższą (blisko 5-krotnie) zawartość 5-HMF w miódach zakupionych w hiszpańskich marketach (32,24 mg·kg<sup>-1</sup>) w porównaniu do świeżych miódów nektarowych pozyskanych od pszczelarzy (6,97 mg·kg<sup>-1</sup>). Istotnie ( $P \leq 0,05$ ) najwyższą liczbę diastazową oznaczono w miódach zakupionych na bazarze bezpośrednio od pszczelarzy (23,23) w porównaniu do miódów z hipermarketów (11,58-13,19) (Tabela 1). Warto nadmienić, że w tych ostatnich maksymalna wartość LD wynosiła odpowiednio 18,61 i 14,42, zaś w miódach z bazaru 34,88. Śliwińska i Bazylak (2011) oceniając jakość miódów oferowanych na terenie miasta Bydgoszczy stwierdzili, że nie wszystkie miody wielokwiatowe spełniły wymagania w zakresie liczby diastazowej. Kowalski i in. (2012) podają natomiast wyższą wartość LD dla miódów spadziowych krajowych i zagranicznych dostępnych na lokalnym rynku (odpowiednio 21,27 i 18,65) w porównaniu do miódów wielokwiatowych ocenianych w niniejszej pracy. Wcześniejsze badania świeżych niekonfekcjonowanych miódów rzepakowych z Lubelszczyzny potwierdziły dobrą ich jakość, tj. wysoką liczbę diastazową (28,37) i niską zawartość 5-HMF (3,07 mg·kg<sup>-1</sup>) (Kędzierska-Matysek i in., 2016b). Dla konsumentów barwa jest istotnym wyróżnikiem jakości miódów i atrybutem ich atrakcyjności. Cecha ta zależy głównie od pochodzenia botanicznego, koncentracji popiołu, temperatury i warunków przechowywania miodu (da Silva i in., 2016). Barwa miódów zakupionych w hipermarketach była istotnie ( $P \leq 0,05$ ) zróżnicowana w zależności od pochodzenia (tab. 1). Największą jasność i odcień oznaczono w miódach zagranicznych (średnio  $L^* = 70,14$  i  $h^\circ = 82,8$ ), a najmniejszą w produktach krajowych z hipermarketów ( $L^* = 56,49$  i  $h^\circ = 71,3$ ). Jednocześnie miody polskie zakupione w hipermarketach charakteryzowały się ok. 2-krotnie większym ( $P \leq 0,01$ ) udziałem barwy czerwonej ( $a^* = 11,58$ ) w porównaniu do pozostałych grup (krajowe z bazaru  $a^* = 6,7$  i zagraniczne z hipermarketu  $a^* = 4,55$ ). Nie wykazano istotnych różnic dla udziału barwy żółtej ( $b^*$ ) i nasycenia ( $C^*$ ) w ocenianych miódach.

Porównując jakość miódów przed i po upływie daty minimalnej trwałości stwierdzono istotnie ( $P \leq 0,005$ ) wyższą zawartość 5-HMF (93,87 mg·kg<sup>-1</sup>) i niższą wartość LD (6,45) w miódach po upływie daty minimalnej trwałości w porównaniu do miódów świeżych (6,74 mg·kg<sup>-1</sup> i 16,77) (Tabela 2). W miodzie przechowywanym ponad 2 lata po upływie daty minimalnej trwałości zawartość HMF wzrosła maksymalnie aż do 153,07 mg·kg<sup>-1</sup>. Jednocześnie zaobserwowano znaczący spadek aktywności  $\alpha$ -amylazy, bowiem LD w tych miódach była ponad 2,5-krotnie niższa w porównaniu do wartości tego parametru w miódach świeżych. Wyższą zawartość 5-HMF niż dopuszczalny limit 40 mg·kg<sup>-1</sup>, stwierdzili Elencheva-Karaneycheva i in. (2012) w miódach wielokwiatowych przechowywanych w temp. 7,8-34,7 °C po 1 roku (62,23 mg·kg<sup>-1</sup>) i 2 latach (68,07 i 105,44 mg·kg<sup>-1</sup>). Najprawdopodobniej było to związane z nieprawidłową technologią utrzymania i żywienia pszczół oraz błędami podczas zbioru miodu. Takich zależności cytowani autorzy nie obserwowali natomiast w przypadku liczby diastazowej, której wartość po 1 roku przechowywania wahała się od 18,64 do 26,6, a po 2 latach od 20,87 do 27,89.

Table 2. The content of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), the diastase number (LD), and colour coordinates (CIE L\*a\*b\*) in multifloral honeys depending on the date of minimum durability

Tabela 2. Zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), wartość liczby diastazowej (LD) i parametry barwy (CIE L\*a\*b\*) wielokwiatowych miodów pszczelich w zależności od daty minimalnej trwałości

Descriptive statistics Statystyki opisowe	The date of minimum durability Data minimalnej trwałości		P
	Before the end of date Przed końcem daty	After the date Po upływie daty	
	5-HMF (mg·kg <sup>-1</sup> )		
M	8.79 <sup>A</sup>	93.87 <sup>B</sup>	≤0.005
Me	8.08	95.4	
D	3.02	38.38	
LD			
M	12.47 <sup>b</sup>	6.45 <sup>a</sup>	≤0.025
Me	10.86	5.93	
D	2.53	1.09	
CIE L*			
M	62.56 <sup>B</sup>	43.18 <sup>A</sup>	≤0.005
Me	66.98	43.17	
D	7.82	0.69	
CIE a*			
M	8.46	12.07	>0.05
Me	10.28	12.04	
D	2.53	0.72	
CIE b*			
M	36.55 <sup>B</sup>	17.56 <sup>A</sup>	≤0.005
Me	33.59	17.7	
D	9.93	0.66	
CIE C*			
M	37.76 <sup>b</sup>	21.23 <sup>a</sup>	≤0.025
Me	33.81	21.35	
D	10.06	0.88	
CIE h°			
M	76.4 <sup>B</sup>	55.2 <sup>A</sup>	≤0.005
Me	78.2	54.7	
D	6.2	0.9	

M – mean; Me – median; D – the average absolute deviation

a, b – means in rows marked with different letters differ significantly  $P \leq 0.05$

A, B – means in rows marked with different letters differ significantly  $P \leq 0.01$

M – średnia; Me – mediana; D – odchylenie przeciętne

a, b – średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie  $P \leq 0,05$

A, B – średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie  $P \leq 0,01$



Lipiński i Sankowska (2013) podają, że w czasie przechowywania miodu przez 300 dni w temp. 20 °C zawartość 5-HMF osiągnęła poziom 30 mg·kg<sup>-1</sup>. Taki sam efekt obserwuje się przechowując miód przez 60 dni w temp. 32 °C, lub przez 3 dni w temp. 52 °C, albo przez 3-5 godz. w temp. 70 °C oraz poniżej 2 godz. w temp. 80 °C. W miodzie przechowywanym ponad dwa lata zawartość HMF przekroczyła natomiast 40 mg·kg<sup>-1</sup>. Fallico i in. (2009) analizując zmiany zawartości 5-HMF w miodach wielokwiatowych przechowywanych przez 18 miesięcy w temperaturze pokojowej stwierdzili wzrost stężenia tego związku przeciętnie o ponad 200%, równocześnie obserwując liniowy spadek LD. Finalna koncentracja 5-HMF w produkcie nie zależała wyłącznie od czasu jego przechowywania, ale również od stanu równowagi między procesami formowania i degradacji tego związku, co z kolei było związane z pH środowiska, temperaturą czy obecnością substratów do reakcji (Fallico i in., 2009).

Stwierdzono statystyczne różnice dla wszystkich parametrów barwy miodu (z wyjątkiem a\*) w zależności od czasu przechowywania. Zmiany barwy miodów w czasie przechowywania są efektem tworzenia się (w wyniku reakcji cukrów, witaminy C, aminokwasów i ich przemian) barwników melanoidowych (Majewska, 2009; Wilczyńska, 2011a). Na takie zależności wskazują również wyniki prezentowanych badań, w których po upływie daty minimalnej trwałości stwierdzono istotne zmniejszenie jasności (L\*) miodów o 30% (z 62,56 do 43,18; P≤0,005), udziału barwy żółtej (b\*) o 52% (z 36,55 do 17,56; P<0,005), nasycenia barwy o 44% (z 37,76 do 21,23; P<0,025) i odcienia o 28% (z 76,4 do 55,2; P≤0,050). Jedynie udział barwy czerwonej (a\*) zwiększył się o 3,61 jedn. (P>0,05). W zależności od wartości L\* miody można zaklasyfikować jako jasne (L\*>50) lub ciemne (L\*<50) (González-Miret i in., 2005). Przyjmując te kryteria, miody po upływie daty minimalnej trwałości należy uznać jako ciemne. Wilczyńska (2011b) analizując zmiany parametrów barwy w czasie przechowywania miodów wykazała, że jasność (L\*) miodów wielokwiatowych świeżych wahała się w szerokim zakresie tj. od 17,01 do 74,26, wartość a\* od -1,55 do 10,21, natomiast b\* od -5,04 do 14,84. Autorka wykazała, że w wyniku przechowywania przez 1 rok większość ocenianych próbek miodów pociemniała znacząco, zaś jasność (L\*) nie była wyższa niż 45. Takie zależności obserwowano również w prezentowanych badaniach.

## Wnioski

1. Jakość miodów wielokwiatowych (wyrażona zawartością 5-HMF i wartością liczby diastazowej) dostępnych w sieci detalicznej była wysoka niezależnie od ich pochodzenia. Najlepszą jakość stwierdzono w miodach zakupionych bezpośrednio od pszczelarzy.
2. Miody po upływie daty minimalnej trwałości nie spełniały wymagań dotyczących limitu zawartości HMF i wartości liczby diastazowej, jak również istotnie pogarszała się ich barwa.
3. Miody wielokwiatowe były znacząco zróżnicowane pod względem barwy, co było najprawdopodobniej efektem zróżnicowanego pożytku (różnych gatunków roślin) użytego do ich produkcji, zastosowanych parametrów procesu upłynniania miodu, czy warunków przechowywania.

## Piśmiennictwo

- Bartáková, K., Dračková, M., Borkovcová, I., Vorlová, L. (2011) Impact of microwave heating on hydroxymethylfurfural content in Czech honeys. *Czech Journal of Food Science*, 29, 328-336.  
<http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/55646.pdf>
- Capuano, E., Fogliano, V. (2011) Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT - Food Science and Technology*, 4, 793-810.  
DOI: [10.1016/j.lwt.2010.11.002](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.002)
- Commission International de l'Eclairage (2004) *Colorimetry*. 3<sup>rd</sup> edition. Vienna.
- Da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Costa, A.C.O., Fett, R. (2016) Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196, 309-323. DOI: [10.1016/j.foodchem.2015.09.051](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051)
- Dell Inc. (2016) Dell Statistica (data analysis software system), version 13. [software.dell.com](http://software.dell.com).
- Elencheva-Karanevcheva, K., Zhelyazkova, I., Balkanska, R. (2012) Effect of the duration of shelf life on some quality parameters related to bee honey. *Agricultural Science and Technology*, 4, 4, 464-467. [Online] Available at: [http://www.agricitech.eu/wp-content/uploads/2014/05/06-PQS\\_04.pdf](http://www.agricitech.eu/wp-content/uploads/2014/05/06-PQS_04.pdf) [Accessed 15 June 2016].
- Fallico, B., Arena, E., Zappala, M. (2009) Prediction of honey shelf life. *Journal of Food Quality*, 32, 352-368. DOI: [10.1111/j.1745-4557.2009.00253.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2009.00253.x)
- Filipi, J., Brajković, J., Dražić, M.M., Bubalo, D., Kezić, N. (2012) Multifloral honey from Gacka region. *Journal of Central European Agriculture*, 13 (4), 868-883. DOI: [10.5513/JCEA01/13.4.1142](https://doi.org/10.5513/JCEA01/13.4.1142)
- Giemza, M. (2004) Badanie preferencji konsumentów cech jakościowych miodów naturalnych. *Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie*, 653, 13-27.
- González-Miret, M.L., Terrab, A., Hernandez, D., Fernández-Recamales, M.A., Hereida, F.J. (2005) Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 2574-2580. DOI: [10.1021/jf048207p](https://doi.org/10.1021/jf048207p)
- Horn, H. (2008) Darf man Honig in der Kühltruhe lagern? *Die Biene*, 9, 20.
- Kędzierska-Matysek, M., Florek, M., Wolanciuk, A., Skąlecki, P. (2016a) Effect of freezing and room temperatures storage for 18 months on quality of raw rapeseed honey (*Brassica napus*). *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 53 (8), 3349-3355. DOI: [10.1007/s13197-016-2313-x](https://doi.org/10.1007/s13197-016-2313-x)
- Kędzierska-Matysek, M., Florek, M., Wolanciuk, A., Skąlecki, P., Litwińczuk, A. (2016b) Characterisation of viscosity, colour, 5-hydroxymethylfurfural content and diastase activity in raw rape honey (*Brassica napus*) at different temperatures. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 53 (4), 2092-2098. DOI: [10.1007/s13197-016-2194-z](https://doi.org/10.1007/s13197-016-2194-z)

- Kowalski, S., Łukasiewicz, M., Bednarz, Sz., Panuś, M. (2012) Diastase number changes during thermal and microwave processing of honey. Czech Journal of Food Science, 30 (1), 21-26. [Online] Available at: <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/56588.pdf> [Accessed 10 June 2016].
- Kowalski, S., Łukasiewicz, M., Duda-Chodak, A., Zięć, G. (2013) 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) – heat-induced formation, occurrence in food and biotransformation – a review. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 63 (4), 207-225. DOI: [10.2478/v10222-012-0082-4](https://doi.org/10.2478/v10222-012-0082-4)
- Lampeitl, F. (2011) Hodowla pszczół. Warszawa: Wydawnictwo RM.
- Lipiński, Z., Sankowska, R. (2013) Melanoidyny- HMF. Pszczelarstwo, 3, 2-4.
- Majewska, E. (2009) Porównanie wybranych właściwości miodów pszczelich jasnych i ciemnych. Nauka Przyroda Technologia, 3 (4), 1-9. [Online] Available at: [http://www.npt.up-poznan.net/pub/art\\_3\\_143.pdf](http://www.npt.up-poznan.net/pub/art_3_143.pdf) [Accessed 10 July 2016].
- Majewska, E., Kowalska, J., Jeżewska, A. (2010) Charakterystyka jakości miodów wielokwiatowych z różnych regionów Polski. Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 43 (3), 391-397. [Online] Available at: [http://www.ptfarm.pl/pub/File/bromatologia\\_2010/3.2010/br%203%2C2010%20s.%20391-397.pdf](http://www.ptfarm.pl/pub/File/bromatologia_2010/3.2010/br%203%2C2010%20s.%20391-397.pdf) [Accessed 15 June 2016].
- PN-88/A-77626. Miód pszczeli. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości. Warszawa: Wydawnictwa Normalizacyjne Alfa, 1988.
- Prica, N., Živkov-Baloš, M., Jakšić, S., Mihaljev, Ž., Ljubojević, D., Vidić, B., Savić, S. (2015) Physicochemical analysis as an indicator of the quality of honey originating from Vojvodina region. In: One health - new challenges, First International Symposium of Veterinary Medicine – ISVM 2015, Vrdnik, 21-23 May 2015, Serbia: Scientific Veterinary Institute „Novi Sad“.
- Roman, A., Popiela-Pleban, E., Kozak, M., Roman, K. (2013) Factors influencing consumer behavior relating to the purchase of honey part 2. Product quality and packaging. Journal of Apicultural Science, 57 (2), 175-185. DOI: [10.2478/jas-2013-0027](https://doi.org/10.2478/jas-2013-0027)
- Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 lutego 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu (Dz. U. z 2004 r., nr 40, poz. 370).
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 stycznia 2009 r. w sprawie metod analiz związanych z dokonywaniem oceny miodu (Dz. U. z 2009 r., nr 17, poz. 94).
- Sanz, M.L., del Castillo, M.D., Corzo, N., Olano, A. (2003) 2-Furoylmethyl amino acids and hydroxymethylfurfural as indicators of honey quality. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (15), 4278-4283. DOI: [10.1021/jf021235s](https://doi.org/10.1021/jf021235s)

- Semkiw, P. (2015) Sektor pszczelarski w Polsce w 2015 roku. Puławy: Instytut Ogrodnictwa, Zakład Pszczelnictwa w Puławach. [Online] Available at: [http://www.inhort.pl/files/program\\_wieloletni/PW\\_2015\\_2020\\_IO/spr\\_2015/4\\_3\\_2015%20Opracowanie.pdf](http://www.inhort.pl/files/program_wieloletni/PW_2015_2020_IO/spr_2015/4_3_2015%20Opracowanie.pdf) [Accessed 10 July 2016].
- Śliwińska, A., Bazylak, G. (2011) Wstępna ocena jakości miodów pszczelich na podstawie wybranych parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 44 (3), 784-791. [Online] Available at: [http://www.ptfarm.pl/pub/File/bromatologia\\_2011/3/784-791.pdf](http://www.ptfarm.pl/pub/File/bromatologia_2011/3/784-791.pdf) [Accessed 10 July 2016].
- Śliwińska, A., Przybylska, A., Bazylak, G. (2012) Wpływ zmian temperatury przechowywania na zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu w odmianowych i wielokwiatowych miodach pszczelich. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 45 (3), 271-279. [Online] Available at: <http://www.ptfarm.pl/pub/File/Bromatologia/2012/3/271-279.pdf> [Accessed 10 July 2016].
- Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów (2009) Raport konsument na rynku artykułów żywnościowych. Warszawa: Departament Inspekcji Handlowej Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów. [Online] Available at: <https://www.uokik.gov.pl/download.php?id=430> [Accessed 10 July 2016].
- White, J. (1979) Spectrophotometric method for hydroxymethylfurfural in honey. *Journal of the Association Official Analytical Chemists*, 62, 509-514.
- Wilczyńska, A. (2011a) Wpływ procesów technologicznych na jakość miodów pszczelich- zmiany parametrów barwy oraz zawartości HMF pod wpływem przechowywania i ogrzewania. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu*, 196, 91-98.
- Wilczyńska, A. (2011b) Zmiany barwy oraz aktywności antyoksydacyjnej miodów podczas przechowywania. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 44 (3), 945-950. [Online] Available at: [http://www.ptfarm.pl/pub/File/bromatologia\\_2011/3/945-950.pdf](http://www.ptfarm.pl/pub/File/bromatologia_2011/3/945-950.pdf) [Accessed 10 July 2016].