

ALINA PIOTRASZEWSKA-PAJĄK

CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CUKROWEGO MIODÓW NEKTAROWYCH

Streszczenie

Charakterystyczne profile cukrowe miodów nektarowych sześciu odmian określono poprzez rozdzielanie cukrów metodą HPLC. Otrzymano frakcje fruktozy, glukozy, di-, trisacharydów oraz dwie frakcje wyższych oligosacharydów, z których jedna zawierała tetra-, penta- oraz hexasacharydy, natomiast druga cukry większe niż heptasacharydy. Określono procentową zawartość poszczególnych frakcji w suchej masie miodów oraz stosunki fruktozy do glukozy (F/G). Potwierdzono występowanie zależności między składem cukrowym a odmianą miodu, choć tylko w przypadku miodów rzepakowych zależność ta była jednoznacznie wyraźna. Miody rzepakowe zdecydowanie różniły się od pozostałych odmian. W przeciwieństwie do wszystkich innych miodów zawierały więcej glukozy niż fruktozy, najmniejszą ilość di- i trisacharydów oraz minimalne ilości bądź wcale nie zawierały frakcji tetra-, penta- i hexasacharydów. Miody akacjowe cechowała najwyższa zawartość fruktozy, di- i trisacharydów oraz najniższa glukozy i cukrów większych od heptasacharydów, których z kolei najwięcej występowało w miodach lipowych. Zauważono także, że w miodach rzepakowych, lipowych, wielokwiatowych i wrzosowych oligosacharydów wyższych niż heptasacharydy było więcej niż trisacharydów.

Wstęp

Miód od wieków był znanym produktem pszczelim oraz cenionym, najstarszym środkiem słodzącym. Posiada właściwości odżywcze, profilaktyczne i lecznicze, w sposób dodatni wpływając na organizm ludzki [10]. Głównym składnikiem miodów są cukry, które stanowią prawie 99% suchej masy miodu, z czego 85–95% przypada w udziale monosacharydom: fruktozie i glukozie [3]. Ze względu na tak dużą zawartość cukrów prostych miód jest produktem bardzo łatwo przyswajalnym [2]. Pozostałe cukrowce to oligosacharydy o różnej długości łańcucha węglowego, od disacharydów do dekstryn miodowych o nieustalonej strukturze [3, 9]. Na temat składu cukrowego miodów oraz czynników go kształtujących opublikowano dotychczas wiele prac [3, 4,

6, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 19], a mimo to zagadnienia te wciąż stanowią przedmiot dalszych badań, przy zastosowaniu coraz nowszych, czulszych i dokładniejszych metod analitycznych. Wynika to z faktu, że zawartość monosacharydów zależy przede wszystkim od surowca, z którego powstał miód, natomiast oligosacharydy tworzone są podczas procesu dojrzewania w plastrach oraz w czasie przechowywania miodów, w wyniku transglukozylacji pod wpływem enzymów wprowadzanych do surowca przez pszczoły [3, 20]. Głównymi enzymami, odpowiedzialnymi za te przemiany, są α -glukozydaza (EC 3.2.1.1) i całkiem niedawno odkryta w miodach β -glukozydaza (EC 3.2.1.21) [9]. W literaturze opisano różne metody identyfikacji cukrów w miodach [6]. Od lat 70. XX w. stosuje się do tego celu selektywną i bardzo precyzyjną metodę chromatografii gazowej (GC) [4, 5, 15], a od kilkunastu lat również metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) [8, 19]. Mateo [15], stosując metodę GC, opracował charakterystyczne profile cukrowe kilku odmian hiszpańskich miodów nektarowych i spadziowych, a Földhazi [8], wykorzystując metodę HPLC, określił skład cukrowy miodów węgierskich. Polskie miody nektarowe i spadziowe badała między innymi Krauze [14], stosując łączone metody – chromatograficzną do rozdzielenia cukrów (Bio-Gel P2) oraz enzymatyczną do ilościowego oznaczenia glukozy i fruktozy.

Celem niniejszej pracy było określenie zawartości cukrów prostych (glukozy i fruktozy) oraz frakcji di-, tri- i wyższych oligosacharydów przy użyciu metody HPLC w sześciu odmianach miodów nektarowych – rzepakowym, akacjowym, lipowym, wielokwiatowym, wrzosowym oraz gryczanym. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę do opracowania charakterystycznych profili cukrowych badanych odmian miodów.

Materiały i metody badań

Badaniom poddano 18 niestandardyzowanych miodów nektarowych: rzepakowy (*Brassica napus*), akacjowy (*Robinia pseudacacia*), lipowy (*Tilia sp.*), wielokwiatowy, wrzosowy (*Calluna vulgaris*) i gryczany (*Fagopyrum sagittatum*), po trzy z każdej odmiany. Materiał do badań pochodził z Okręgowej Spółdzielni Pszczelarskiej w Poznaniu.

Wzorce cukrów: glukozy, fruktozy, sacharozy, trehalozy, gencjbiozy, melezytozy, maltotriozy, panozy, izomaltotriozy, erlozy, maltotetraozy, maltopentaozy, maltoheksaozy i maltoheptaozy zakupiono w firmie Sigma (St. Louis, MO, USA).

Zawartość wody w miodach oznaczano refraktometrycznie według PN-88/A-77626 [18]. Zawartość poszczególnych cukrów oznaczano metodą HPLC według metodyki AOAC [17], którą dostosowano do warunków pracy użytej kolumny chromatograficznej Chrompack Carbohydrates Ca z prekolumną Chrompack Carbohydrates Ca (Chrompack, The Netherlands). Fazę ruchomą stanowiła woda dejonizowana o prędkości przepływu 0,5 cm³/min i temperaturze 90°C. Oznaczenia wykonywano stosując wysokosprawny chromatograf cieczowy Waters 600 E z detektorem refraktometrycz-

nym Waters R 401 (Milford, MA, USA) (atenuacja 8x, temperatura komory pomiarowej 45°C). Próby nanoszono na kolumnę w ilości 20 µl. Identyfikacja cukrów w miodach polegała na porównaniu ich czasów retencji z czasami retencji wzorców. Procentową zawartość cukrów obliczano w oparciu o mieszaninę wzorcową cukrów i przeliczano na suchą masę.

Przygotowanie mieszaniny wzorcowej

Jako wzorzec zastosowano mieszaninę jedenastu cukrów, o składzie zbliżonym do średniego składu cukrowego miodu [6, 8, 11, 15]: a) monosacharydy - 3,804 g fruktozy, 3,010 g glukozy; b) disacharydy – 0,602 g sacharozy, 0,297 g maltozy, po 0,01 trehalozy i gencjobjozy; c) trisacharydy – po 0,01 g melezytozy, maltotriozy, panozy, izomaltotriozy i erlozy. Z cukrów przygotowany został roztwór w wodzie dejonizowanej, w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³.

Przygotowanie próby:

Próbę stanowił roztwór 5 g miodu rozpuszczonego w wodzie dejonizowanej, przygotowany w kolbie miarowej o pojemności 50 cm³, oczyszczany na filtrach o średnicy 0,45 µm (Millipore Co., Bedford, MA, USA).

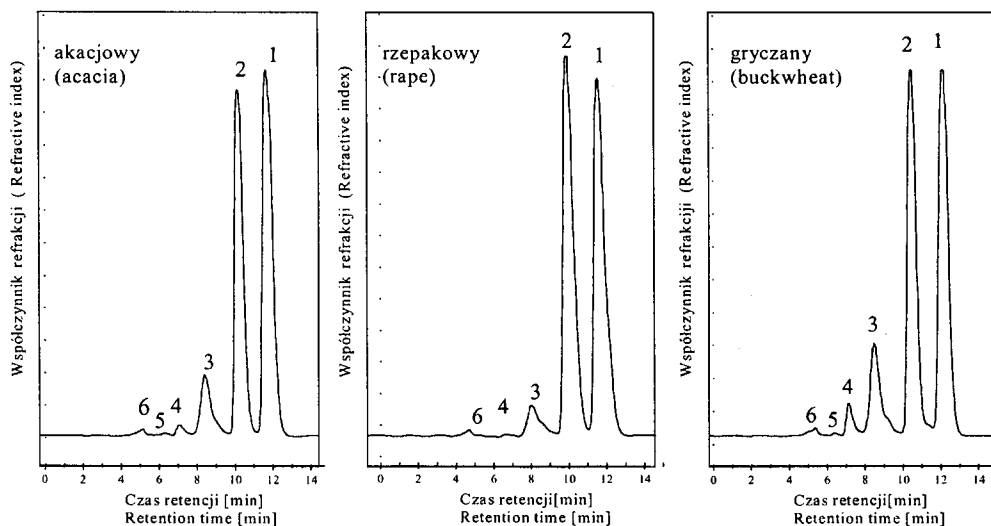
Do opracowania wyników zastosowano oprogramowanie Millennium 2010 Chromatograph Manager wersja 2.15, Microsoft Excel wersja 5.0 oraz Statistika wersja 5.0 PL.

Wyniki i dyskusja

Rodział chromatograficzny cukrów w miodach

Cukry mieszaniny wzorcowej eluowały się z kolumny w postaci czterech pików, których czasy retencji, jak i stosunki pól powierzchni wskazywały na całkowity rozdział monosacharydów (fruktozy i glukozy) oraz frakcje di- i trisacharydów. Ze względu na charakter wypełnienia kolumny, kolejność wymywanych cukrów związana była z ich masą cząsteczkową. W pierwszej kolejności eluowały się z kolumny cukry o dużych masach cząsteczkowych, a jako ostatnia pojawiała się fruktoza. W badanych miodach rozdział cukrów był podobny (rys. 1). W większości miodów nektarowych, poza monosacharydami (piki 1 i 2), disacharydami (pik 3) i trisacharydami (pik 4) występowały jeszcze dwie frakcje cukrowe (piki 5 i 6), zawierające cukry o większych masach cząsteczkowych. Wskazują na to ich czasy retencji, które są krótsze od czasu retencji trisacharydów. Frakcje te oznaczono jako wyższe oligosacharydy I i II. Prawdopodobnie są to dekstryny miodowe, które jako charakterystyczne występują w większych ilościach w miodach spadziowych [1, 13]. Rodzaj cukrów wchodzących w skład tych frakcji próbowano ustalić poprzez wzbogacanie miodów wzorcami tetra-, penta-,

hexa- i heptasacharydów. W wyniku badań stwierdzono, że frakcja oligosacharydów I (pik 5) może zawierać tetra-, penta- i hexasacharydy, ponieważ wszystkie te cukry wypływały z kolumny w podobnym czasie retencji. Heptasacharydy pojawiały się jako osobny pik z czasem retencji dłuższym niż czas retencji frakcji wyższych oligosacharydów II, a krótszym niż czas retencji frakcji oligosacharydów I. Świadczy to o tym, że frakcja nazwana jako oligosacharydy II zawiera cukry o cząsteczkach większych niż składające się z siedmiu jednostek monomerycznych.



Rys. 1. Chromatogramy HPLC miodów nektarowych.

(1) fruktoza, (2) glukoza, (3) disacharydy, (4) trisacharydy, (5) wyższe oligosacharydy I, (6) wyższe oligosacharydy II

Fig. 1. HPLC chromatograms of nectar honeys.

(1) fructose, (2) glucose, (3) disaccharides, (4) trisaccharides, (5) higher oligosaccharides I, (6) higher oligosaccharides II

Zawartość mono-, di-, tri- i wyższych oligosacharydów w miodach różnych odmian

Zawartość poszczególnych cukrów w miodzie wyrażana była w stosunku do całej masy produktu, jak również w przeliczeniu na jego suchą masę. Ze względu na zróżnicowaną zawartość wody w miodach, jako bardziej poprawne przyjmuje się porównywanie ilości cukrów zawartych w suchej masie [8]. W związku z tym oznaczono wilgotność badanych miodów (tab. 1) i przeliczono wszystkie wyniki na zawartość suchej masy (tab. 2). Wyznaczono również stosunki fruktozy do glukozy (F/G) (tab. 3). We wszystkich tabelach przedstawiono wartości średnie odnoszące się do poszczególnych odmian miodów wraz z odchyleniami standardowymi (\pm).

Tabela 1

Zawartość wody w miodach nektarowych [%].*

Water contents in nectar honeys [%].*

Miód Honey	Rzepakowy Rape	Akacjowy Acacia	Lipowy Linden	Wielokwiatowy Floral	Wrzosowy Heather	Gryczany Buckwheat
Woda Water	17,3±0,46	18,33±1,63	19,57±1,16	18,87±1,95	19,00±1,21	18,40±1,04

* Wyniki są średnią ± odchylenie standardowe z trzech próbek każdej odmiany miodu, oznaczonych w co najmniej 4 powtórzeniach.

* Results are mean values ± standard deviation of samples of each type of honey determined in at least 4 replicates.

Tabela 2

Zawartość poszczególnych frakcji cukrowych w suchej masie miodów [%].*

Contents of particular sugar fractions in dry substance of honeys [%].*

Odmiana miodu Type of honey	Fruktoza Fructose	Glukoza Glucose	Disacharydy Disaccharides	Trisacharydy Trisaccharides	Wyższe oligosacharydy I Higher oligosaccharides I	Wyższe oligosacharydy II Higher oligosaccharides II
Rzepakowy Rape	46,05±0,59	46,81±0,61	4,14±0,66	0,24±0,22	0,02±0,03	0,61±0,16
Akacjowy Acacia	48,93±0,28	40,22±0,86	8,59±0,81	1,12±0,28	0,08±0,03	0,32±0,07
Lipowy Linden	46,15±0,37	41,25±1,09	7,35±0,64	0,64±0,13	0,08±0,07	1,56±0,25
Wielokwiatowy Floral	45,25±1,51	41,88±4,77	5,92±2,24	0,47±0,30	0,07±0,06	0,85±0,55
Wrzosowy Heather	47,66±1,05	40,31±1,02	6,76±0,77	0,55±0,34	0,04±0,02	1,09±0,15
Gryczany Buckwheat	44,57±0,96	40,85±1,78	7,66±2,55	1,04±0,97	0,08±0,06	0,97±0,30

* Wyniki są średnią ± odchylenie standardowe z trzech próbek każdej odmiany miodu, oznaczonych w co najmniej 4 powtórzeniach.

* Results are mean values ± standard deviation of samples of each type of honey determined in at least 4 replicates.

Zaprezentowane w tab. 1. wyniki wskazują, że zawartość wody badanych miodów była zgodna z Polską Normą [18] i nie przekraczała 20%. Największą zawartością wody charakteryzowały się miody lipowe (19,57%), natomiast najmniejszą rzepakowe (17,30%). W pozostałych miodach wilgotność mieściła się w granicach 18–19%.

Tabela 3

Wartości stosunków fruktozy do glukozy (F/G).*

Values of fructose to glucose ratio (F/G).*

Miód Honey	Rzepakowy Rape	Akacjowy Acacia	Lipowy Linden	Wielokwiatowy Floral	Wrzosowy Heather	Gryczany Buckwheat
F/G	0,98±0,00	1,22±0,03	1,12±0,04	1,09±0,11	1,18±0,01	1,09±0,03

* Wyniki są średnią ± odchylenje standardowe z trzech próbek każdej odmiany miodu, oznaczonych w co najmniej 4 powtórzeniach.

* Results are mean values ± standard deviation of samples of each type of honey determined in at least 4 replicates.

Monosacharydy – fruktoza i glukoza

Monosacharydy, jak wspomniano wcześniej, stanowią od 85% do 95% suchej masy miodu [3]. Badane ciemne miody gryczane zawierały 85,42% monosacharydów, natomiast bardzo jasne miody rzepakowe aż 92,86% (tab. 2). Ilości fruktozy i glukozy są zbliżone do siebie i dlatego ich sumę określa się jako „cukier inwertowany” [21]. Z danych zestawionych w tab. 2 wynika, że najbardziej zbliżone do siebie ilości monosacharydów występują w miodach rzepakowych, z nieznaczną przewagą glukozy (46,81%) nad fruktozą (46,05%). Wielu autorów zwraca uwagę na tę charakterystyczną cechę miodów rzepakowych [7, 14, 20, 21]. Wynika ona bezpośrednio ze składu cukrowego surowca, czyli nektaru rzepakowego. Z badań nektarów roślin różnych rodzin botanicznych wiadomo, że w nektarze rzepaku (*Brassica napus*) występują jedynie cukry proste, z których glukoza dominuje nad fruktozą [3, 16]. Taką samą relację między monosacharydami znaleziono w jednej z prób miodów wielokwiatowych – 47,37% ± 0,87 glukozy i 45,91% ± 0,54 fruktozy, co jednoznacznie wskazuje na przewagę nektaru rzepakowego w tym miodzie. We wszystkich pozostałych odmianach dominującym cukrem prostym była fruktoza. Największe jej ilości stwierdzono w miodach akacjowych (48,93%) i wrzosowych (47,66%), przy jednocześnie najniższym poziomie glukozy (40,22% i 40,31%). Wyjaśnieniem takiej relacji między heksozami w miodach akacjowych jest dominacja fruktozy w nektarze akacji (*Robinia pseudacacia*) [3]. Najmniejsze ilości fruktozy stwierdzono w bardzo ciemnych miodach gryczanych (44,57%). W miodach lipowym i wielokwiatowym różnica między zawartością omawianych cukrów wynosiła około 4–5%. Na podstawie wyników badań pojedynczych próbek miodów stwierdzono, że różnice w zawartości monosacharydów między poszczególnymi próbkami w przedziale odmian miodów: rzepakowego, akacjowego, lipowego, wrzosowego, gryczanego i dwiema próbkami miodu wielokwiatowego mieściły się w granicach 1–3%. Wyjątek stanowiła jedna próbka miodu wielokwiatowego, która pod względem zawartości glukozy zbliżona była do miodów rzepakowych i w związku z tym różniła się od pozostałych dwóch o około 7–8%.

Wzajemna relacja monosacharydów decyduje o tendencji miodów do krystalizacji. Duża zawartość glukozy przyczynia się do szybkiej krystalizacji miodów, natomiast znaczna przewaga fruktozy nad pozostałymi cukrami wpływa na powolny przebieg tego procesu. Z tego względu stosunek fruktozy do glukozy (F/G) przyjęto jako wskaźnik szybkości krystalizacji [3, 6, 12, 14, 21]. Miody: rzepakowy i akacjowy, jak wynika z przedstawionych w tab. 3. wartości parametru F/G, wyróżniają się spośród innych miodów pod względem stosunku fruktozy do glukozy. Można powiedzieć, że stanowią one wartości ekstremalne pewnego przedziału, jaki tworzą stosunki F/G w miodach nektarowych. Minimalnej wartości tego przedziału odpowiadają stosunki F/G miodów rzepakowych i te krystalizują najszybciej, a maksymalnej – wartości F/G miodów akacjowych, które z kolei przez długi czas pozostają płynne. W badanych miodach rzepakowych przeważała glukoza, dlatego też stosunek ten był zawsze niższy od 1,0. W przypadku pozostałych odmian stosunki F/G przyjmowały wartości powyżej 1,0, poza jedną próbą miodu wielokwiatowego (0,97), czyli na poziomie charakteryzującym miody rzepakowe.

Disacharydy

Spośród oligosacharydów w największych ilościach obecne były disacharydy, średnio w granicach 4–9% (tab. 2). Zdecydowanie najuboższy pod tym względem był miód rzepakowy (4,14%). Równie małą zawartość tych cukrów ($3,34\% \pm 0,02$) oznaczono w próbce miodu wielokwiatowego, w której przeważała glukoza nad fruktozą. W pozostałych miodach wielokwiatowych ilości disacharydów kształtowały się na poziomie powyżej 7%, czyli podobnie jak w miodach lipowych (7,35%) i gryczanych (7,66%). Najwięcej dwucukrów było obecnych w miodach akacjowych (8,59%). Podobne zawartości dwucukrów stwierdzono w węgierskich miodach akacjowych (8,95%), natomiast znacznie mniejsze w miodach lipowych (4,55%) [8]. Hiszpańskie miody wrzosowe [15] charakteryzują się znacznie większą zawartością dwucukrów (9,58%) niż miody wrzosowe badane w niniejszej pracy. Z drugiej strony, oznaczone zawartości dwucukrów są tylko nieco niższe od wyników uzyskanych wcześniej przez Krauze, a odnoszące się do miodów polskich [14]. Wskazuje to jednoznacznie, że zarówno miejsce pochodzenia jak i czas zbioru surowca miodowego także mają wyraźny wpływ na zawartość cukrów w produkcie finalnym. Na podstawie uzyskanych wyników (tab. 2), można wysunąć przypuszczenie, że wyższej zawartości disacharydów towarzyszy niższa zawartość glukozy. Jednakże sugestia ta wymaga potwierdzenia poprzez dalsze badania. Poszczególne próbki miodów rzepakowych, akacjowych, lipowych i wrzosowych nie różniły się znacząco między sobą zawartością dwucukrów (1,0–1,5%). Natomiast wśród miodów gryczanych i wielokwiatowych stwierdzono, że pojedyncze próbki każdej z tych odmian szczególnie odróżniały się od pozostałych. Zawartość dwucukrów w takiej próbce miodu gryczanego była większa nawet niż w

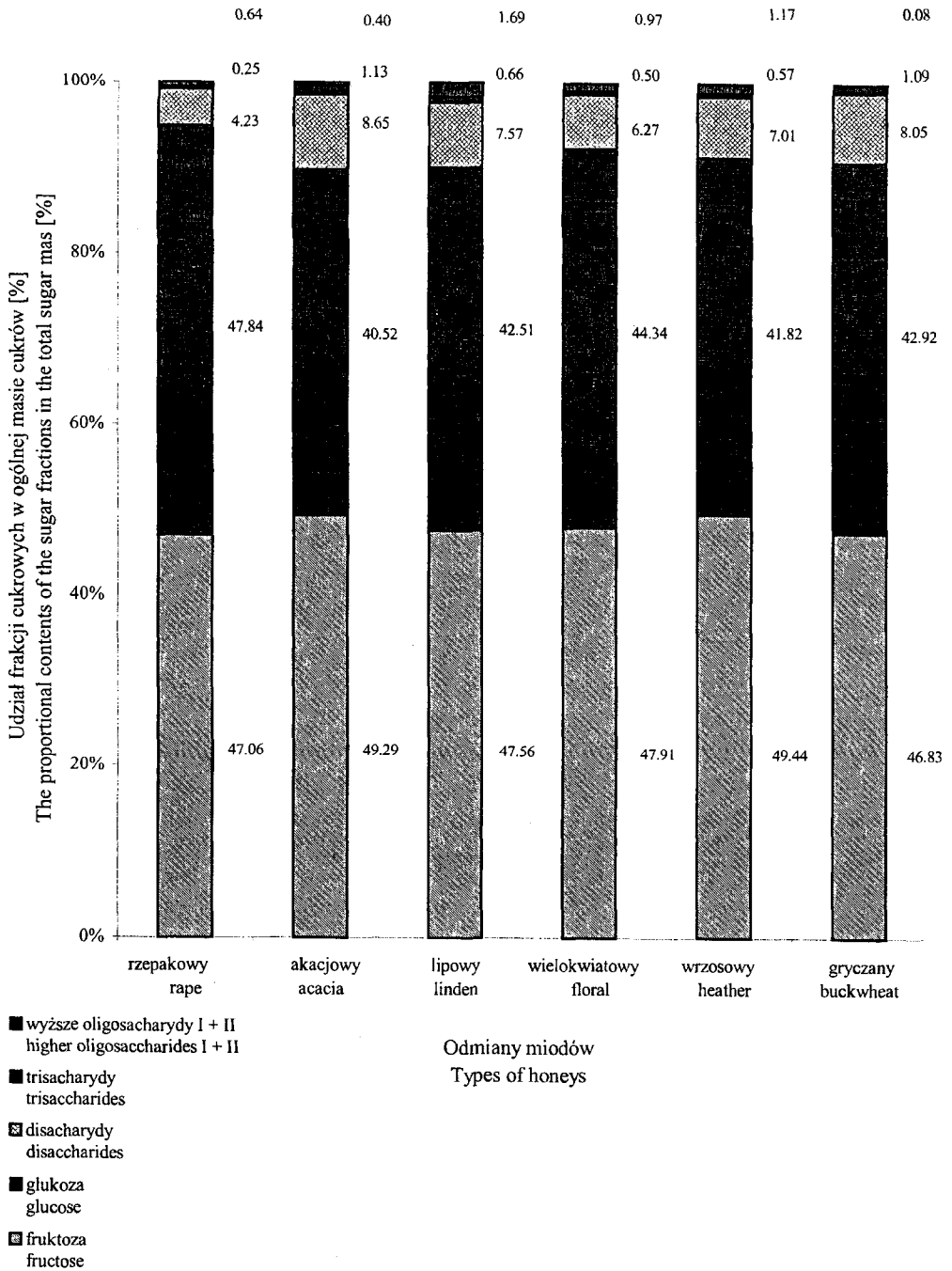
miodach akacjowych i wynosiła $10,6\% \pm 0,07$, natomiast w pozostałych dwóch próbkach zawartość cukrów tej frakcji była znacznie niższa ($6,13\% \pm 0,07$ i $6,25\% \pm 0,08$). W przypadku jednej próbki miodu wielokwiatowego stwierdzono prawie dwukrotnie mniejszą ilość dwucukrów ($3,34\% \pm 0,02$) niż w pozostałych dwóch próbkach tej odmiany ($7,06\% \pm 0,10$ i $7,37\% \pm 0,08$).

Trisacharydy

Innymi oligosacharydami obecnymi we wszystkich miodach były trisacharydy. Ich procentowe zawartości przedstawiono w tab. 2. W większości miodów przeciętna zawartość cukrów tej frakcji była nie większa niż 1%. Wyjątek stanowiły miody akacjowe (1,12%) i gryczane (1,04%). Odmianą o najniższej średniej zawartości trisacharydów okazał się, podobnie jak w przypadku disacharydów, miód rzepakowy (0,24%). Jednakże zaobserwowano znaczne zróżnicowanie poszczególnych próbek miodów czterech odmian pod względem zawartości cukrów tej frakcji. Szczególnie wyraźnie od pozostałych różnił się jeden z miodów gryczanych, w którym stwierdzono aż $2,16\% \pm 0,05$ trisacharydów, a zatem nawet dwukrotnie więcej niż w miodach akacjowych. W pozostałych dwóch miodach gryczanych cukry te były obecne w ilościach znacznie mniejszych, lecz zbliżonych do siebie ($0,46\% \pm 0,05$ i $0,49\% \pm 0,05$). W próbce miodu wielokwiatowego, z przewagą glukozy nad fruktozą, frakcja ta kształtowała się na poziomie właściwym miodom rzepakowym ($0,13\% \pm 0,04$). W pozostałych dwóch próbkach tej odmiany zawartość trisacharydów była wyższa ($0,64\% \pm 0,04$ i $0,65\% \pm 0,03$). Duże różnice wystąpiły również wśród miodów wrzosowych (od $0,20\% \pm 0,03$ do $0,91\% \pm 0,08$). Także w obrębie miodów rzepakowych jedna z prób charakteryzowała się zdecydowanie większą zawartością trójcukrów ($0,48\% \pm 0,05$) niż pozostałe dwie ($0,07 \pm 0,02$ i $0,17 \pm 0,05$). W próbkach miodów akacjowych i lipowych cukry tej frakcji występowały w mniej więcej takich samych ilościach.

Wyższe oligosacharydy

Poza di- i trisacharydami w badanych miodach stwierdzono występowanie innych oligosacharydów, które oznaczono jako wyższe oligosacharydy I i II. Z badań wynika (tab. 2), że zawartość cukrów pierwszej z tych frakcji była bardzo mała i kształtowała się na poziomie setnych części procenta. Średnie wartości większości odmian mieściły się w granicach 0,07–0,08%. Niższą zawartością tych cukrów charakteryzowały się miody wrzosowe (0,04%) oraz rzepakowe (0,02%). Jak wspomniano wcześniej, w próbce miodu wielokwiatowego z dominującą glukozą frakcji tej nie stwierdzono, natomiast w pozostałych dwóch próbkach zawartość sięgała $0,10\% \pm 0,03$ – $0,12\% \pm 0,01$.



Rys. 2. Profile cukrowe poszczególnych miodów.

Fig. 2. Sugar profiles of particular types of nectar honeys.

Zupełnie inna sytuacja miała miejsce w przypadku drugiej z tych frakcji. We wszystkich odmianach, poza miodem akacjowym i gryczanym, stwierdzono nawet większą zawartość wyższych oligosacharydów II niż trisacharydów (rys. 1). Największe ilości wyższych oligosacharydów II stwierdzono w miodach lipowych (1,56%) i wrzosowych (1,09%), średnie w miodach rzepakowych (0,61%), a najmniejsze w akacjowych (0,32%). Nie zaobserwowano znaczących różnic w ilościach cukrów tych frakcji pomiędzy poszczególnymi próbkami miodów: akacjowego, wielokwiatowego i wrzosowego. Większe różnice wystąpiły wśród miodów gryczanych (od $0,69\% \pm 0,07$ do $1,28\% \pm 0,07$) i lipowych (od $1,29 \pm 0,08$ do $1,78\% \pm 0,05$). Ponadto, jedna próbka miodu wielokwiatowego nie zawierała frakcji wyższych oligosacharydów I, czyli tak jak próbki dwóch miodów rzepakowych, natomiast w innej znajdowało się prawie trzykrotnie więcej wyższych oligosacharydów II niż w pozostałych próbkach tej odmiany.

Profile cukrowe miodów nektarowych

Uzyskane wyniki umożliwiły określenie udziału poszczególnych frakcji cukrowych w ogólnej masie cukrów oraz opracowanie profili cukrowych badanych odmian miodów (rys. 2). Z przedstawionego diagramu wynika, że udział fruktozy w ogólnej masie cukrów badanych odmian miodów jest dość wyrównany i kształtuje się w granicach od 46,83% (miody gryczane) do 49,44% (miody wrzosowe), natomiast poziom glukozy jest bardziej zróżnicowany i wynosi od 40,52% (miody akacjowe) do 47,84% (miody rzepakowe). Łącznie te dwa cukry stanowią około 90–95% ogólnej masy cukrów zawartych w miodach. Pozostałe 5–10% przypada w udziale oligosacharydom, a przede wszystkim disacharydom – od 4,23% (miody rzepakowe) do 8,65% (miody akacjowe). Udział tri- i wyższych oligosacharydów I i II kształtuje się na poziomie niższym lub tylko nieco wyższym od 1%.

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza cukrów wskazuje, że istnieje zależność pomiędzy odmianą a składem cukrowym miodów. Jednakże oznaczenie jedynie zawartości fruktozy, glukozy, di- i trisacharydów oraz wyznaczenie stosunku F/G nie pozwala na jednoznaczne określenie odmiany miodu. Wyjątek stanowi miód rzepakowy, który zdecydowanie różni się od innych miodów nektarowych, zarówno pod względem składu cukrowego, jak i ilości występujących mono-, di- i trisacharydów. Parametry te w połączeniu z takimi wyróżnikami jak stosunek F/G oraz zawartość wyższych oligosacharydów umożliwiają jednoznaczne określenie tej odmiany. W przypadku pozostałych odmian miodów stwierdzono pewne charakterystyczne cechy związane z obecnością oligosacharydów. Miód akacjowy wyróżniał się największą zawartością di- i trisacharydów, natomiast najmniejszą zawartością oligosacharydów o masach cząsteczkowych

większych niż heptasacharydy. Największe ilości tych ostatnich cukrów są charakterystyczne dla miodów lipowych. Ponadto zauważono, że w miodach rzepakowych, lipowych, wielokwiatowych i wrzosowych występuje mniej trisacharydów niż oligosacharydów o masach cząsteczkowych powyżej siedmiu jednostek monomerycznych.

Uzyskane wyniki dały podstawę do opracowania charakterystycznych profili cukrowych polskich miodów nektarowych.

Obecnie prowadzone są dalsze badania, które dotyczą zmian składu cukrowego miodów nektarowych pod wpływem czasu i warunków przechowywania, co być może wskaże kierunek przemian kształtujących profil cukrowy.

LITERATURA

- [1] Curyło J.: Charakterystyka polskich miodów pszczelich i ich namiastek syropów pszczelich sokowych (SPS), *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe*, 1973, 159.
- [2] Curyło J., Demianowicz A., Gendarska G., Kirkor S., Konopacka Z., Wowryń T., Woyke J.: *Hodowla pszczół*, PWRiL, Warszawa 1983.
- [3] Crane E.: *Honey. A Comprehensive Survey*, Heinemann, London 1976.
- [4] Deifel A.: Gaschromatographische Bestimmung der Zucker im Honig, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **81**, 1985, 209.
- [5] Deifel A., Gierschner K., Vorwohl G.: Saccharose im Honig. Transglucosidierungseigenschaften der Honigsacchrase, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **81**, 1985, 280.
- [6] Doner L.: The Sugars of Honey – A Review, *J. of Sci., Food and Agriculture*, **28**, 1977, 443.
- [7] Fedorowska Z., Zborowski J.: Porównawcze badania polskich miodów rzepakowych ze zbiorów w latach 1959, 1966, 1967 i 1969, *Acta Polonica Pharmacia*, **XXIX**, 1972.
- [8] Földhazi G.: Analysis and quantitation of sugars in Honey of different botanical origin using High Performance Liquid Chromatography, *Acta Alimentaria*, **23**, 1994, 299.
- [9] Fox P.: *Food Enzymology tom II*, London, New York 1991.
- [10] Gałuszka H.: *Miód pszczeli – powstawanie, wartość odżywcza, zastosowanie*, Sądecki Bartnik, Nowy Sącz, 1998.
- [11] Hadorn H., Zürcher K., Strack Ch.: Gaschromatographische Bestimmung der Zuckerarten in Honig, *Mitt. Gebiete Lebensmittel und Hygiene*, **65**, 1974, 198.
- [12] Hadorn H., Zürcher K.: Zuckerspektrum und Kristallisationstendenz von Honigen, *Mitt. Gebiete Lebensmittel und Hygiene*, **65**, 1974, 407.
- [13] Held T., Vorwohl G.: Natürliches Vorkommen von Dextrinen in Honigtauhonigen von *Metcalfa pruinosa* (Say), *Apidologie*, **25**, 1994, 449.
- [14] Krauze A.: Sugar spectrum of polish nectar and honeydew honeys, *Acta Alimentaria Polonica*, **XVII/XLI**, 1991, 111.
- [15] Mateo R., Bosch-Reig F.: Sugar profiles of Spanish unifloral honeys, *Food Chemistry*, **60**, 1997, 33.
- [16] Maurizio A.: Das Zuckerbild Blütenreiner Sortenhonige, *Annales de l' Abeille*, **7**, 1964, 289.
- [17] *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, Washington 1990, 15th edition, 11025-11031.
- [18] PN-88/A-77626: *Miód pszczeli*.

- [19] Swallow K., Low H.: Analysis and Quantitation of the Carbohydrates in Honey Using High-Performance Liquid Chromatography, *J. of Agriculture and Food Chemistry*, **38**, 1990, 1828.
- [20] White J.: Honey, *Advances in Food Research*, **24**, 1978, 287.
- [21] Zürcher K., Maurizio A., Hadorn H.: Untersuchungen an Handelshonigen mit spezieller Berücksichtigung des Zuckerspektrums, *Apidologie*, **6**, 1975, 59.

SUGAR COMPOSITION OF NECTAR HONEYS

Summary

Specific sugar profiles of six different origins nectar honeys were established. Separation of honey sugars by HPLC resulted in following fractions: fructose, glucose, di-, trisaccharides and two fractions of higher oligosaccharides; first one containing tetra-, penta and hexasaccharides and a second oligosaccharides higher than heptasaccharides. The contents of particular fractions in a dry mass of honeys were determined as well as ratios of fructose to glucose concentrations (F/G). Some correlations between a sugar composition and a type of honey were found, however, only rape honeys presented really distinctive relation. These honeys differed significantly from other types, i.e. contrary to others rape honeys contained more glucose than fructose, the lowest concentration of di- and trisaccharides and did not contain or contained very low amounts of tetra-, penta- and hexasaccharides. Acacia honeys featured a highest concentration of fructose, di- and trisaccharides but the lowest concentration of glucose and oligosaccharides higher than heptasaccharides. These sugars were found in the highest concentration in linden honeys. It was also found that the concentration of oligosaccharides higher than heptasaccharides in rape, linden, floral and heather honeys was higher than trisaccharides. ☒