

## BADANIE KORELACJI POMIĘDZY PRZEWODNOŚCIĄ ELEKTRYCZNĄ I ZAWARTOŚCIĄ POPIOŁU W WYBRANYCH MIODACH PSZCZELICH

*Ewa Majewska, Jolanta Kowalska*

Zakład Oceny Jakości Żywności, Wydział Nauk o Żywności, SGGW  
ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa  
e-mail: ewa\_majewska1@sggw.pl

**Streszczenie.** Celem pracy było wyznaczenie współzależności między zawartością popiołu i przewodnością elektryczną wybranych miodów pszczelich. Do badań wykorzystano 46 próbek miodów pszczelich różnych odmian: akacjowy (2), gryczany (4), lipowy (3), rzepakowy (6), wielokwiatowy (13), wrzosowy (2), nektarowo-spadziowy (3), spadziowy (5), malinowy (1), mniszkowy (1), eukaliptusowy (1), kasztanowy (1), lawendowy (1), pomarańczowy (1), rozmarynowy (1) i jedwabny (1). Próbki miodów zakupiono w warszawskich sklepach detalicznych lub pozyskano bezpośrednio od pszczelarza. Zawartość popiołu w analizowanych próbkach mieściła się w granicach od 0,03% do 0,99%, natomiast przewodność elektryczna kształtowała się od  $0,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  do  $1,52 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, iż ścisła zależność pomiędzy przewodnością właściwą a zawartością popiołu sugeruje równoważność obu metod do wyznaczania sumy składników mineralnych, dzięki czemu można znacznie skrócić czas analiz wykorzystując konduktometrię do oznaczania zawartości popiołu.

**Słowa kluczowe:** miód, przewodność elektryczna, popiół

### WSTĘP

Miód pszczeli jest naturalną słodką substancją wytworzoną przez pszczoły *Apis mellifera* z nektaru roślin lub wydzielin owadów wysysających soki z żywych części roślin, które pszczoły zbierają, przebierają przez łączenie ze specyficznymi substancjami własnymi, składają, odwadniają, gromadzą i pozostawiają do dojrzewania w plastrach (Dyrektywa 2001). Miód stanowi jedną z bardziej zróżnicowanych, pod względem chemicznym, mieszanin, których skład zależy w dużej mierze od rodzaju i gatunku roślin. W różnych typach i odmianach miodu wykryto ponad 300 składników należących do różnych grup chemicznych (Hołderna-Kędzia 2001).

Składniki mineralne obecne są w popiele pozostałym po całkowitym spaleniu miodu. Ich źródłem są rośliny, z nich przechodzą do pyłku, nektaru lub spadzi, które zbierają pszczoły. Całkowita zawartość popiołu w miodzie nektarowym, wynosi od 0,05 do 0,35% (Lempka i in. 1985). Miody ciemne zawierają zwykle znacznie więcej składników mineralnych niż miody jasne. Bardzo małą ilością tych związków charakteryzuje się miód akacjowy (Rybak -Chmielewska 1986). Warto również zaznaczyć, że więcej popiołu występuje w miodach ciemnych niż jasnych (Bornus 1989). Popiół ma odczyn alkaliczny i zawiera głównie tlenek potasu (ok. 50%), tlenek fosforu (ok. 20%) oraz tlenki wapnia i sodu (Conti 2000, Kędzia i Hołderna-Kędzia 2002). Inne makroelementy występujące w miodzie to: magnez, żelazo, siarka, mikroelementy: miedź, chrom, krzem, cyna, fluor, cynk, mangan, jod, molibden, kobalt, a także beryl, stront, bar, srebro, które występują w niewielkich, prawie śladowych ilościach. Na uwagę zasługuje fakt, że żelazo zawarte w miodzie jest prawie całkowicie przyswajalne dla organizmu człowieka (Kędzia i Hołderna-Kędzia 2002). Bezpośrednio z obecnością składników mineralnych w miodzie wiąże się jego przewodność elektryczna. Ilość związków mineralnych w miodach spadziowych jest większa w porównaniu z miodami nektarowymi, stąd też ich wyższa przewodność elektryczna, której pomiar pozwala na rozróżnienie obu typów miodu (Przybyłowski i Wilczyńska 2001, Terrab i in. 2002, 2004, Kaškoniene i in. 2010).

Ogólną ilość składników mineralnych oraz jej zmiany podczas przerobu żywności można ocenić, oznaczając zawartość popiołu powstającego po spopieleniu badanej substancji. Niestety metoda ta jest czasochłonna, gdyż czas potrzebny do spopielenia próbki to około 18 godzin. Dlatego też wielu autorów proponuje pomiary przewodności elektrycznej zamiast czasochłonnych metod grawimetrycznych, jako pośrednią technikę określania zawartości składników mineralnych w niektórych produktach (Acquarone i in. 2007). Tak jest w przypadku cukru, gdzie w celu szybkiego oznaczenia zawartości popiołu wykorzystuje się pomiar przewodności elektrycznej (Polska Norma 1998). Podyktowane jest to tym, że nośnikami elektryczności są wszystkie jony zawarte w produkcie. Inne składniki, takie jak białka czy węglowodany, powodują obniżenie przewodnictwa. Wynika to z ich dużego rozmiaru, który utrudnia im poruszanie się, jednocześnie spowalnia także ruchy jonów (Andrełowicz i Kotlarek 1968). W związku z tym, że miód to w ponad 80% cukry do szybkiego oznaczenia zawartości składników mineralnych można wykorzystać pomiar przewodności elektrycznej właściwej. Badania wielu naukowców wskazują, że przewodność elektryczna miodów jest zmienna w zależności od pochodzenia botanicznego tych produktów i może służyć jako parametr przydatny do określania jakości miodów (Anklam 1998, Popek 2001).

Celem niniejszych badań było wyznaczenie współzależności między zawartością popiołu i przewodnością elektryczną wybranych miodów pszczelich.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 46 próbek miodów pszczelich różnych odmian: akacjowy (2), gryczany (4), lipowy (3), rzepakowy (6), wielokwiatowy (13), wrzosowy (2), nektarowo-spadziowy (3), spadziowy (5), malinowy (1), mniszkowy (1), eukaliptusowy (1), kasztanowy (1), lawendowy (1), pomarańczowy (1), rozmarynowy (1) i jedwabny (1). Próbkę miodów zakupiono w warszawskich sklepach detalicznych lub pozyskano bezpośrednio od pszczelarza.

W materiale doświadczalnym oznaczano: zawartość wody metodą refraktometryczną (IHC 2002), popiół ogółem (Kodeks Żywnościowy 1981/2001, IHC 2002) oraz przewodność elektryczną właściwą (Kodeks Żywnościowy 1981/2001, IHC 2002).

*Zawartość wody* oznaczano refraktometrycznie poprzez pomiar współczynnika załamania światła przy użyciu standardowego modelu refraktometru Abbego w temperaturze 20°C. Zawartość wody w procentach wagowych odczytywano z tabeli podającej zależności pomiędzy współczynnikiem załamania światła a zawartością wody i ekstraktu w miodzie.

*Popiół ogółem.* Próbkę 5 g odważano do wyprażonych porcelanowych tygli. Zawartość tygli spalano nad palnikiem pod wyciągiem, aż do zaniku wydzielania się białego dymu, a następnie spopieliano w piecu muflowym w temperaturze 550°C. Następnie studzono i ważono, a wynik wyrażano jako g popiołu/100 g miodu.

*Przewodność elektryczną właściwą.* Naważkę miodu odpowiadającą 5 g suchej masy rozpuszczano w niewielkiej ilości wody dejonizowanej, przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 25 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą dejonizowaną. Tak przygotowany roztwór miodu umieszczano w zlewce w łaźni wodnej o temperaturze 20°C. Naczynko konduktometryczne zanurzano w roztworze miodu. Pomiaru dokonywano, gdy temperatura roztworu wynosiła 20°C (±0,5°C). Przewodnictwo oznaczano za pomocą konduktometru firmy Radeliks typ OK-102/1. Wynik wyrażano w mS·cm<sup>-1</sup>.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość wody w analizowanych miodach (tab. 1) wahała się w granicach od 16,4% w miodzie pomarańczowym do 19,8% w miodzie jedwabnym. Wartości te były zgodne z wymaganiami Dyrektywy (2001) i Kodeksu Żywnościowego (1981/2001), które wyznaczają dopuszczalny poziom wody w badanych miodach na poziomie 20%. Jedynie miód rozmarynowy cechował się nieznacznie wyższą zawartością wody, jednak przekroczenie wartości granicznej było niewielkie, gdyż wynosiło 0,4%.

Zawartość popiołu w badanych próbach wahała się w granicach od 0,06% w miodach akacjowym, rzepakowym i rozmarynowym aż do 0,99% w miodzie kasztanowym (tab. 1). Perez-Arquillué i in. (1994) ustalili zawartość popiołu dla miodu rozmarynowego na poziomie 0,05%. Według Zappalà i in. (2005) zawartość popiołu w miodzie kasztanowym kształtuje się na poziomie 0,929%. Z kolei Thrasyvoulou i Manikis (1995) podaje, iż zawartość popiołu w miodzie kasztanowym jest nieco niższa i wynosi 0,8%, a w miodzie pomarańczowym – 0,1%. Analizując uzyskane wyniki oraz dane literaturowe można stwierdzić iż, rozbieżności w zawartości popiołu mogą występować w obrębie nawet tej samej odmiany miodu. Tym bardziej zrozumiałą jest szeroki zakres zawartości popiołu w badanych próbach. Rozbieżności te mogą być spowodowane różnym pochodzeniem geograficznym, rokiem zbierania nektaru, sezonem, a także warunkami klimatycznymi.

**Tabela 1.** Średnia zawartość wody, popiołu i przewodności elektrycznej badanych miodów  
**Table 1.** Average water content, ash content and electrical conductivity of studied honeys

| Miód – Honey                    | Zawartość wody<br>Water content (%) | Zawartość popiołu<br>Ash content (%) | Przewodność<br>Electric conductivity (mS·cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Akacjowy – Acacia               | 18,0                                | 0,06                                 | 0,16  |
| Gryczany – Buckwheat            | 18,0                                | 0,10                                 | 0,26  |
| Lipowy – Lime                   | 18,5                                | 0,18                                 | 0,37  |
| Rzepakowy – Rape                | 17,6                                | 0,06                                 | 0,10  |
| Wielokwiatowy – Multifloral     | 16,8                                | 0,15                                 | 0,36  |
| Wrzosowy – Heather              | 19,2                                | 0,27                                 | 0,43  |
| Nektarowo-spadziowy – Honey-dew | 18,7                                | 0,29                                 | 0,58  |
| Spadziowy – Honeydew            | 18,8                                | 0,56                                 | 0,95  |
| Eukaliptusowy – Eucalyptus      | 17,8                                | 0,27                                 | 0,55  |
| Kasztanowy – Chestnut           | 17,4                                | 0,99                                 | 1,52  |
| Lawendowy – Lavender            | 17,0                                | 0,18                                 | 0,34  |
| Malinowy – Raspberry            | 17,2                                | 0,07                                 | 0,18  |
| Mniszkowy – Dandelion           | 16,8                                | 0,44                                 | 0,71  |
| Pomarańczowy – Orange           | 16,4                                | 0,12                                 | 0,22  |
| Rozmarynowy – Rosemary          | 20,4                                | 0,06                                 | 0,13  |
| Jedwabny – Silk                 | 19,8                                | 0,13                                 | 0,25  |

Przeprowadzone oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej dla 20-procentowych roztworów wodnych miodów dało wyniki (tab. 1) w granicach od  $0,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  w miodzie rozmarynowym do  $1,52 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  w miodzie kasztanowym. Biorąc pod uwagę wymagania Unii Europejskiej (Dyrektywa 2001) czy Światowej Organizacji Zdrowia (Kodeks Żywnościowy 1981/2001) jedna z analizowanych prób przekraczała górny dopuszczalny poziom przewodności elektrycznej właściwej dla miodów nektarowych, który wynosi  $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Jest to: miód kasztanowy, którego przewodność przekroczyła górną granicę o  $0,72 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Przyglądając się danym literaturowym odnoszącym się do miodu kasztanowego można zauważyć, iż wysokie przewodnictwo jest charakterystyczne dla tej odmiany. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez Thrasyvoulou i Manikis (1995), w których uzyskano przewodnictwo dla tej odmiany na poziomie  $1,54 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , czy Zappalà i in. (2005), gdzie przewodność elektryczna miodu kasztanowego wynosiła  $1,59 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

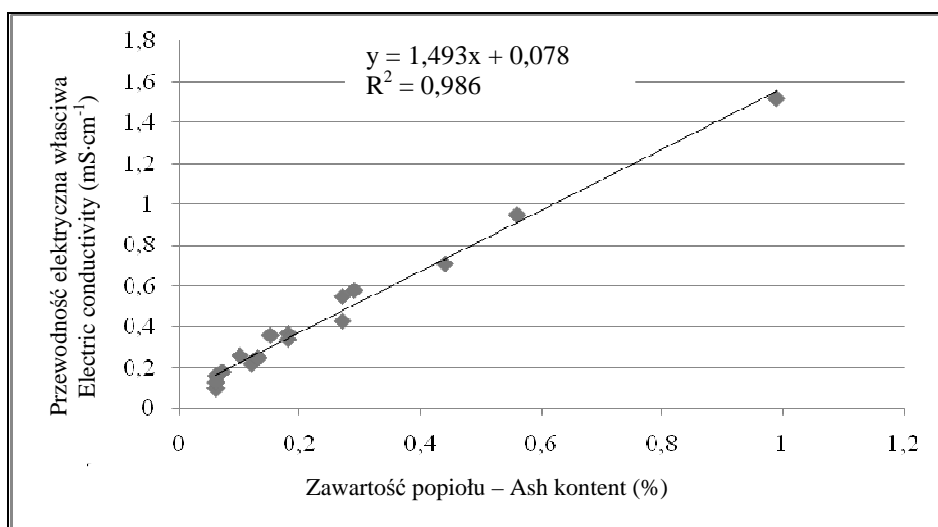
W przypadku miodu spadziowego akty prawne podają minimalną granicę nie mniej niż  $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . W przeprowadzonych badaniach Čelechovská i Vorlová (2001) otrzymała, w miodach spadziowych, przewodność elektryczną wynoszącą  $1,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Natomiast wielkość jaką uzyskali Persano Oddo i in. (2004) kształtowała się na poziomie  $1,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Thrasyvoulou i Manikis (1995) przebadali próbki miodów ze spadzi sosnowej i jodłowej, w których otrzymali następujące wielkości przewodności elektrycznej:  $1,26 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  i  $1,40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Podobną analizę przeprowadzili Tsigouri i in. (2004) otrzymując odpowiednio  $1,24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  i  $1,44 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Porównując wyniki uzyskane w niniejszej pracy z danymi literaturowymi zauważyć można, iż analizowane miody spadziowe charakteryzowały się zdecydowanie mniejszą przewodnością elektryczną.

Analizując dane dotyczące przewodności elektrycznej właściwej należy zwrócić uwagę na korelację pomiędzy z zawartością popiołu (rys. 1).

W przypadku badanych miodów współczynnik determinacji wynosi  $0,986$ , co świadczy o ścisłej korelacji liniowej przewodności elektrycznej właściwej z zawartością popiołu. Analizy przeprowadzone przez Majewską (2009) na miodach jasnych i ciemnych potwierdzają, iż istnieje taka zależność, o czym świadczą wysokie współczynniki (odpowiednio  $0,90$  i  $0,99$ ) uzyskane w badaniach. W miodach spadziowych współczynnik korelacji pomiędzy przewodnością a popiołem wyniósł  $0,94$  (Majewska i Zielonka 2009). Natomiast badając wybrane miody nektarowe Majewska i Delmanowicz (2009) uzyskały korelację liniową rzędu  $0,99$ .

Międzynarodowe standardy (Dyrektywa 2001, Kodeks Żywnościowy 1981/2001) określają szczegółowe wymagania dla różnych typów miodów (nektarowe, spadziowe, mieszane), ale nie określają właściwości charakterystycznych dla poszczególnych odmian miodów (np. wrzosowy, akacjowy). Jedynie dla wybra-

nych odmian miódów nie precyzują wymagań odnośnie przewodności elektrycznej (m.in. wrzosowy, lipowy, eukaliptusowy). Wydaje się zatem, że niezbędny jest rozwój zharmonizowanych metod analitycznych umożliwiających weryfikację zgodności z wymaganiami jakościowymi dla poszczególnych odmian miódów pszczelich.



**Rys. 1.** Zależność przewodności elektrycznej od zawartości popiołu w badanych miódach  
**Fig. 1.** Relation between electric conductivity and ash content in the honeys

## WNIOSKI

1. Wyznaczenie przewodności elektrycznej właściwej miodu, można wykorzystać do określenia sumarycznej zawartości minerałów w badanych miódach dzięki ścisłej korelacji przewodności elektrycznej z zawartością popiołu, co pozwoli na zaoszczędzenie czasu analiz, a także zmniejszenie nakładów finansowych związanych z badaniami.

2. Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, iż miody jednego typu ale różnych odmian różnią się zdecydowanie od siebie, co powinno znaleźć swoje odzwierciedlenie w wymaganiach jakościowych dla poszczególnych odmian miódów.

3. Większość badanych miódów spełniała wymagania prawne dotyczące badanych parametrów. Wyjątek stanowiły jedynie miód kasztanowy, który przekroczył dopuszczalne wymagania odnośnie przewodności elektrycznej właściwej oraz miód rozmarynowy, który cechował się wyższą od wymaganej zawartością wody.

## PIŚMIENNICTWO

- Acquarone C., Buera P., Elizalde B., 2007. Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. *Food Chemistry*, 101, 695-703.
- Andrełowicz A., Kotlarek J., 1968. Zawartość popiołu i fosforu oraz przewodnictwo właściwe i aktywność fosfatazy w jasnych miódach handlowych. *Roczniki PZH*, 19,1, 89-96.
- Anklam E., 1998. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 4, 63, 549-562.
- Bornus L. (red.), 1989. *Encyklopedia pszczelarska*, PWRiL, Warszawa
- Čelechowská O., Vorlová L., 2001. Groups of honey – physicochemical properties and heavy metals. *Acta Vet. Brno*, 70, 91-95.
- Conti M.E., 2000. Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. *Food Control*, 11, 459-463.
- Dyrektywa, 2001. Dyrektywa Rady 2001/110/WE z dnia 20 grudnia 2001 odnosząca się do miodu. *Dz.U. L 10 z 12.1.2002*.
- Hołderna-Kędzia E., 2001. Charakterystyka ogólna miódów odmianowych. *Pszczelnictwo*, 3, 7-8.
- IHC, 2002. *Harmonized methods of the International Honey Commission*. Swiss Bee Research Centre FAM, Liebefeld, Bern, Switzerland.
- Kaškonienė V., Venskutonis P.R., Čeksterytė V., 2010. Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. *LWT-Food Science and Technology*, 43, 801-807.
- Kędzia B., Hołderna-Kędzia E., 2002. Miody odmianowe i ich znaczenie lecznicze. *WDR, Włocławek*.
- Kodeks Żywnościowy, 1981/2001. *Codex Alimentarius Standard for Honey*. [www.codexalimentarius.net](http://www.codexalimentarius.net).
- Lempka A., Kasperek M., Kozioł A., Kozioł J., Krauze A., Krauze J., 1985. *Produkty spożywcze*. PWE, Warszawa.
- Majewska E., 2009. Porównanie wybranych właściwości miódów pszczelich jasnych i ciemnych. *Nauka Przyr. Technol.*, 3,4,143-152.
- Majewska E., Delmanowicz A., 2009. Fizykochemiczne właściwości miódów pszczelich jako kryteria ich autentyczności. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 1, 36-37.
- Majewska E., Zielonka M., 2009. Physicochemical properties of honeydew honeys. *New concepts in food evaluation. Nutraceuticals-Analyses-Consumer*. Trziszka T., M. Oziembłowski (ed.), Wyd. UP., Wrocław.
- Perez-Arquillué C., Conchello P., Ariño A., Juan T., Herrere A., 1994. Quality evaluation of Spanish rosemary (*Rosmarinus officinalis*) honey. *Food Chemistry*, 51, 207-210.
- Persano Oddo L., Piro R., Bruneau É., Guyot-Declerck C., Ivanov T., Piškulová J., Flamini C., Lheritier J., Morlot M., Russmann H., Von Der Ohe W., Von Der Ohe K., Gotsiou P., Karabourniti S., Ketalas P., Passaloglou-Katrali M., Thrasyvoulou A., Tsigouri A., Marcazzan G.L., Piana M.L., Piazza M.G., Sabatinoi A.G., Kerkvliet J., Godinho J., Bentabol A., Oritz Velbuene A., 2004. Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*, 35, 38-81.
- Polska Norma 1998: PN-A-74855-8:1998. *Cukier. Metody badań. Oznaczanie zawartości popiołu*.
- Popek S., 2001. Studium identyfikacji miódów odmianowych I metodologii oceny właściwości fizykochemicznych determinujących ich jakość. *AR, Kraków*.
- Przybyłowski P., Wilczyńska A., 2001. Honey as an environmental marker. *Food Chemistry*, 74, 289- 291.

- Rybak-Chmielewska H., 1986. Charakterystyka chemiczna krajowych miodów odmianowych. *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe*, 30, 3-14, 19-35.
- Terrab A., Dez M.J., Heredia F.J., 2002. Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chemistry*, 79, 373-379.
- Terrab A., Recamales A.F., Hernanz D., Heredia F.J., 2004. Characterization of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral content. *Food Chemistry*, 88, 537-524.
- Thrasivoulou A., Manikis J., 1995. Some physicochemical and microscopic characteristics Greek unifloral honey. *Apidologie*, 26, 441-453.
- Tsigouri A., Passaloglou-Katrali M., Sabatakou O., 2004. Palynological characteristics of different unifloral Honey from Greece. *Grana*, 43, 122-28.
- Zappalà M., Fallico B., Arena E., Verzera A., 2005. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison. *Food Control*, 16, 273-277.

## STUDY OF CORRELATION BETWEEN ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ASH CONTENT IN SOME BEE HONEYS

*Ewa Majewska, Jolanta Kowalska*

Department of Food Sciences, Faculty of Food Quality Control,  
Warsaw University of Life Sciences  
ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa  
e-mail: ewa\_majewska1@sggw.pl

**Abstract.** The aim of this study was to determine the relationship between ash content and electrical conductivity of different types of honey. The study used 49 samples of different varieties of bee honey: acacia (2), buckwheat (4), lime (3), rape (6), multifloral (13), heather (2), honey-dew (3), honeydew (5), raspberry (1), dandelion (1), eucalyptus (1), chestnut (1), lavender (1), orange (1), rosemary (1) and silk (1). Honey samples were purchased in retail stores in Warsaw or obtained directly from a beekeeper. Ash content in the analysed samples ranged from 0.03% to 0.99%, while the conductivity varied from 0.10 mS cm<sup>-1</sup> to 1.52 mS cm<sup>-1</sup>. The results allow for the conclusion that the close correlation between conductivity and ash content suggests equivalence of both methods to determine the amount of minerals, which permits a significant reduction of the time of analysis using conductometric analysis to determine the ash content.

**Key words:** honey, electric conductivity, ash content