

EWA MAJEWSKA

WYKORZYSTANIE KONDUKTOMETRII DO OKREŚLENIA ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW MINERALNYCH W MIODZIE

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było stwierdzenie, czy istnieje współzależność między zawartością popiołu i przewodnością elektryczną właściwą miodów pszczelich. Materiał badawczy stanowiły miody pszczele różnego typu, jasne i ciemne produkowane w Polsce. Zawartość popiołu, w zależności od typu i odmiany, wynosiła od 0,04 do 0,67 g/100 g. Odpowiadająca jej przewodność elektryczna właściwa przyjmowała wartości od 0,9 do $10,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Analiza statystyczna wyników wykazała istnienie ścisłej współzależności między zawartością popiołu i przewodnością elektryczną właściwą. Świadczą o tym wysokie współczynniki determinacji. Pomiar konduktometryczny jest pomiarem szybkim i jednocześnie prostym do wykonania, może więc być stosowany do oznaczania zawartości popiołu w miodach.

Wstęp

Mikroelementy są nieorganicznymi składnikami pokarmu, niezbędnymi do prawidłowego przebiegu procesów życiowych. Bez tych ważnych dla nas czynników niemożliwe jest utrzymanie zdrowia, a nawet życia. Składniki mineralne, ze względu na ich stosunkowo niewielką, w porównaniu do cukrowców, tłuszczów i białek, zawartość w żywności zalicza się do składników uzupełniających.

O jakości miodu naturalnego decyduje szereg różnych, zmiennych czynników. Wciąż jest aktualna opinia White'a [11] z 1957 r.: „Wydaje się, że badania miodu są jeszcze w takim stadium, w którym dalsze prace powodują raczej wzrost skomplikowania niż uproszczenie. Z pewnością należy jednak mieć nadzieję, że wkrótce rezultatem bieżących i przyszłych badań, dotyczących składu miodu, będzie uproszczenie i że słuszne wyjaśnienia wynikną z zależności pomiędzy właściwościami miodu, a jego składem i między składem miodu, a jego pochodzeniem.”

Ogólnie przyjętym miernikiem wartości mineralnej żywności jest zawartość popiołu ogólnego. Oznaczenie zawartości, z uwagi na konieczność prowadzenia mineralizacji w stosunkowo niskiej temperaturze (do 550°C) oraz długotrwałe przygotowanie

próbki do spalania, jest czasochłonne. Trwa ono zbyt długo, by mogło służyć codziennej, rutynowej kontroli jakości i prawidłowości produkcji czy też kontroli wartości mineralnej gotowych wyrobów. Do oznaczenia zawartości składników mineralnych można wykorzystać przewodność elektryczną. Ze względu na prostotę i szybkość wykonania, jej pomiar wykorzystywany jest do oznaczania zawartości popiołu w cukrze [4]. Prowadzone były też próby stosowania metody konduktometrycznej do soków [6].

Celem badań było określenie współzależności między zawartością popiołu i przewodnością elektryczną właściwą różnych typów i odmian miodów pszczelich.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły miody pszczele zakupione w warszawskich sklepach specjalistycznych, pochodzące z różnych regionów Polski. Badano miody jasne: akacjowy (Bielsko-Biała, Poznań); lipowy (Sądecki Bartnik, Bielsko-Biała, Poznań); wielokwiatowy (Sądecki Bartnik, Bielsko-Biała, Poznań) i wrzosowy (Sądecki Bartnik, Bielsko-Biała, Poznań) oraz miody ciemne: gryczany (Sądecki Bartnik, Bielsko-Biała, Poznań); rzepakowy (Poznań); nektarowo-spadziowy (Bielsko-Biała) i spadziowy (Sądecki Bartnik, Poznań).

W materiale doświadczalnym oznaczano:

- popiół ogólny [1]. 5 g miodu odważano w porcelanowym tyglu wyprażonym wcześniej w piecu muflowym przez 1 h w 550°C i zważonym na wadze analitycznej. Następnie zawartość tygla spalano nad palnikiem pod wyciągiem, aż do zaniku wydzielania się białego dymu. Tygiel wstawiano do pieca i prażono przez 18 h w 550°C. Następnie studzono w eksykatorze i ważono na wadze analitycznej.
- przewodność elektryczną właściwą [1,5]. Naważkę miodu odpowiadającą 5 g suchej masy obliczono ze wzoru :

$$M = 5 \text{ g} \cdot 100 / MS$$

gdzie: M – naważka miodu, 5g;

MS – zawartość suchej masy w miodzie (= 100% – zawartość wody).

Odważony miód rozpuszczano w niewielkiej ilości wody, przenoszono ilościowo do kolbki miarowej o pojemności 25 ml i uzupełniano do kreski. Przygotowany roztwór miodu umieszczano w zlewce w łaźni wodnej o temperaturze. Naczynko konduktometryczne zanurzano w roztworze miodu. Pomiaru dokonywano, gdy temperatura roztworu wynosiła 20°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Przewodnictwo oznaczano za pomocą konduktometru firmy Radelkis typ OK – 102/1.

Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki zestawiono oddzielnie dla miodów jasnych (tab. 1) i miodów ciemnych (tab. 2), zgodnie z jednym z przyjmowanych w literaturze kryteriów podziału [8].

Tabela 1

Miody jasne.
Light honey.

Odmiana miodu Kind of honey	Sądecki bartnik		Bielsko-biała		Poznań	
	Przewodność Electric conductivity [10 ⁻⁴ s/cm]	Popiół Ash [g/100g]	Przewodność Electric conductivity [10 ⁻⁴ s/cm]	Popiół Ash [g/100g]	Przewodność Electric conductivity [10 ⁻⁴ s/cm]	Popiół Ash [g/100g]
Akacjowy Acacia	–	–	1,6 (1,14)*	0,05 (0,034)	1,6 (0,99)	0,07 (0,032)
Lipowy Lime	3,5 (0,02)	0,16 (0,062)	3,2 (0,94)	0,14 (0,038)	4,4 (1,20)	0,24 (0,046)
Wielokwiatowy Blossom	2,9 (1,17)	0,11 (0,039)	1,3 (1,27)	0,04 (0,009)	2,9 (1,11)	0,10 (0,035)
Wrzosowy Heather	5,0 (1,27)	0,36 (0,088)	3,6 (1,22)	0,18 (0,061)	–	–

* w nawiasach podano odchylenia standardowe.

Tabela 2

Miody ciemne.
Dark honey.

Odmiana miodu Kind of honey	Sądecki bartnik		Bielsko-biała		Poznań	
	Przewodność Electric conductivity [10 ⁻⁴ s/cm]	Popiół Ash [g/100g]	Przewodność Electric conductivity [10 ⁻⁴ s/cm]	Popiół Ash [g/100g]	Przewodność Electric conductivity [10 ⁻⁴ s/cm]	Popiół Ash [g/100g]
Gryczany Buckwheat	3,0 (0,85)*	0,08 (0,084)	2,5 (0,51)	0,08 (0,086)	2,6 (0,68)	0,11 (0,082)
Rzepakowy Rape	–	–	–	–	0,9 (0,83)	0,05 (0,081)
Nektarowo-spadziowy Blossom-honeydew	–	–	6,3 (1,39)	0,35 (0,094)	–	–
Spadziowy Honeydew	10,4 (2,32)	0,67 (0,182)	–	–	10,7 (2,92)	0,65 (0,148)

* w nawiasach podano odchylenia standardowe

Zawartość popiołu w badanych miodach wahała się w granicach od 0,04 do 0,67 g/100g. Wśród miodów jasnych (tab. 1) miód wielokwiatowy z Bielsko-Białej zawierał najmniej popiołu (0,04 g/100g), natomiast miód wrzosowy z „Sądeckiego Bartnika” najwięcej (0,36 g/100g). Zawartość popiołu w miodach ciemnych (tab. 2) wahała się od 0,05 g/100g w przypadku miodu rzepakowego z Poznania do 0,67 g/100g w przypadku miodu spadziowego z „Sądeckiego Bartnika”. Podobnie zróżnicowane wartości polskich miodów przedstawiła Rybak [10]. Badane przez nią miody akacjowe, rzepakowe i wielokwiatowe wykazywały minimalnie wyższą zawartość popiołu (odpowiednio 0,097%, 0,119% i 0,235%) niż miody tego samego pochodzenia botanicznego badane w niniejszej pracy (0,07%, 0,05% i 0,04–0,11%). Miody hiszpańskie zawierały średnio 0,19% popiołu [9]. W chorwackich miodach akacjowych [3] zawartość popiołu była znacznie niższa i mieściła się w zakresie od 0,012% do 0,068% (średnio 0,033%).

Dzięki obecności jonów w miodach przewodzą one prąd elektryczny. Konduktometryczny pomiar przewodności elektrycznej jest znacznie prostszy i mniej czasochłonny (15–20 minut) od oznaczania zawartości popiołu metodą mineralizacji. W pracy badano przewodność elektryczną właściwą 20% roztworów miodów. Najniższą wartość przewodności elektrycznej właściwej wśród miodów jasnych (tab. 1) stwierdzono w miodzie wielokwiatowym z Bielska-Białej ($1,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm), natomiast najwyższą – w miodzie wrzosowym z „Sądeckiego Bartnika” ($5,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm). W miodach ciemnych (tab. 2) przewodność elektryczna właściwa wahała się w dość szerokich granicach od $0,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm (miód rzepakowy z Poznania) do $10,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm (miód spadziowy z Poznania).

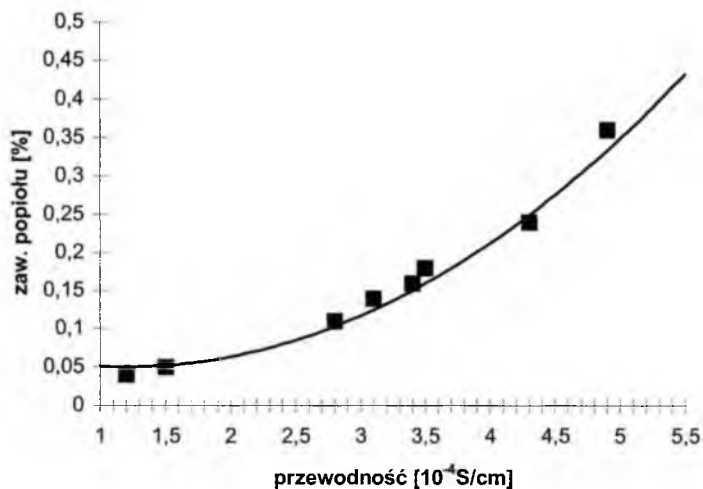
Rezultaty te potwierdzają dane przedstawione przez Rybak [10], według której przewodność elektryczna właściwa miodów jednodmianowych jest niższa. Stosunkowo wysoką przewodność elektryczną właściwą miodów lipowego i gryczanego można tłumaczyć różną domieszką spadzi liściastej, która prawie zawsze występuje w czasie nektarowania lipy i gryki [9], dzięki czemu znajduje się ona w tych miodach. Ponieważ miód spadziowy charakteryzuje się bardzo wysoką przewodnością elektryczną właściwą, domieszka tego miodu zdecydowanie podwyższa ten wskaźnik. Foldhazi i wsp. [2] podali, że przewodność elektryczna właściwa miodów akacjowych wahała się w zakresie $1,8$ – $2,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm, a miodów lipowych $8,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Miód spadziowy badany przez Popka [7] wykazywał przewodność elektryczną właściwą na poziomie $8,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Otrzymane w niniejszej pracy wartości w przypadku miodów akacjowych i spadziowych są zbliżone do danych literaturowych, natomiast miodów lipowych – niższe niż podawane przez różnych autorów.

Stwierdzono istotną korelację pomiędzy zawartością popiołu a przewodnością elektryczną właściwą badanych miodów jasnych i ciemnych, o czym świadczą wysokie współczynniki determinacji wynoszące odpowiednio 98,525% – w przypadku miodu

dów jasnych i 98,245% – w przypadku miódów ciemnych. Badaną zależność najlepiej opisują równania o postaci wielomianów:

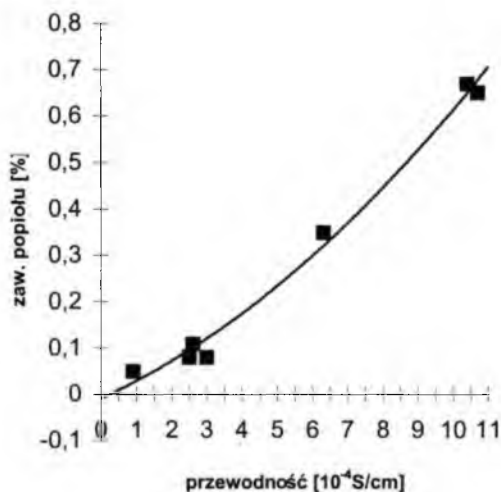
a) miody jasne (rys. 1)

$$y = 0,021\kappa^2 - 0,050\kappa + 0,080$$



Rys. 1. Zależność zawartości popiołu (g/100g) od przewodności elektrycznej właściwej (10^{-4} S/cm) w miódach jasnych.

Fig. 1. Relationship between ash content (g/100g) and electric conductivity (10^{-4} S/cm) in light honey.



Rys. 2. Zależność zawartości popiołu (g/100g) od przewodności elektrycznej właściwej (10^{-4} S/cm) w miódach ciemnych.

Fig. 2. Relationship between ash content (g/100g) and electric conductivity (10^{-4} S/cm) in dark honey.

b) miody ciemne (rys. 2)

$$y = 0,003\kappa^2 + 0,035\kappa - 0,009$$

gdzie: y – zawartość popiołu (g/100 g),

κ – przewodność elektryczna właściwa (10^{-4} S/cm).

Wielomiany te mogą być wykorzystywane do obliczenia zawartości popiołu w miodach. Przewidywane obszary predykcji, w których znajdują się wartości rzeczywiste zawartości popiołu przy poziomie ufności 95% dla skrajnych wartości przewodności elektrycznej właściwej podano w tabeli 3.

Tabela 3

Obszary predykcji dla miodów jasnych i ciemnych.
Prediction limits for light and dark honeys.

Miód Honey	Przewodność Electric conductivity [10^{-4} S/cm]	Obliczona zaw. popiołu Estimated ash content [%]	Obszary predykcji Prediction limits [$\alpha = 95\%$]	
			dolna granica lower	górna granica upper
Jasny Light	1,3	0,050	0,012	0,089
	5,0	0,349	0,307	0,391
Ciemny Dark	0,9	0,025	-0,099	0,149
	10,7	0,677	0,558	0,795

Wnioski

1. Istnieje ścisła współzależność między zawartością popiołu i przewodnością elektryczną właściwą, o czym świadczą wysokie współczynniki determinacji.
2. Obie metody oznaczania sumy składników mineralnych w żywności: oznaczanie popiołu ogólnego oraz pomiar przewodności właściwej są równoważne.
3. Wykorzystanie metody konduktometrycznej przez laboratoria kontroli technicznej pozwoli na bieżące sprawdzanie zawartości składników mineralnych w żywności, a tym samym na skuteczną kontrolę ich wartości biologicznej.

LITERATURA

- [1] Codex Stan 12-1981 FAO/WHO: Norme codex pour le miel, **12**, 1981, 39-55.
- [2] Foldhazi G., Amtmann M., Fodor P., Itzes A.: The physicochemical properties and composition of honey of different botanical origin, *Acta Alimentaria*, **25**, 1996, 237-256.

- [3] Petrović Z. T., Mandić M. L., Grgić J., Grgić Z.: Ash and chromium levels of some types of honey, *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, **198**, 1994, 36-39.
- [4] Polska Norma PN-87/A-74855/08 Cukier. Metody badań. Oznaczanie zawartości popiołu.
- [5] Polska Norma PN-88/A-77626 Miód pszczeli.
- [6] Pieczonka W.: Konduktometryczna metoda oznaczania sumy składników mineralnych w pitnych sokach owocowych, *Przem. Spoż.*, **29**, 1975, 439-442.
- [7] Poppek S.: Badania fizykochemicznych parametrów jakości miodu spadziowego, *Żywność minimalnie przetworzona - Materiały Konferencji Naukowej, PTTŻ Kraków, 1997*, 199-200.
- [8] Encyklopedia pszczelarska, praca zbiorowa (Bornus L. – red.) Warszawa 1989, PWRiL.
- [9] Rodriques-Otero J L., Paseino P., Simal J., Terrotillos L., Cepeda A.: Silicon, phosphorus, sulphur, chlorine and contents of Spanish commercial honeys, *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, **200**, 1995, 233-234.
- [10] Rybak H.: Charakterystyka chemiczna krajowych miódów odmianowych, *Pszczel. Zesz. Nauk.*, **30**, 1986, 3-16.
- [11] White J. W. Jr.: *Bee World*, **3**, 1957, 57.

USAGE OF CONDUCTOMETRY FOR ASH CONTENT MEASUREMENT IN HONEY

S u m m a r y

The aim of this research was to estimate the relation between ash content and electric conductivity in honey. Samples of different honeys (light and dark) from Poland were the research material. Content of ash, depending on the kind of honey, was from 0.04 to 0.67 g/100 g and electric conductivity from 0.9 to $10.7 \cdot 10^{-4}$ S/cm, respectively. Statistical analysis proved a good correlation between ash content and electrical conductivity. Measurement of electrical conductivity is quick and easy, might be applied for measurement of ash content in honey. ☒