

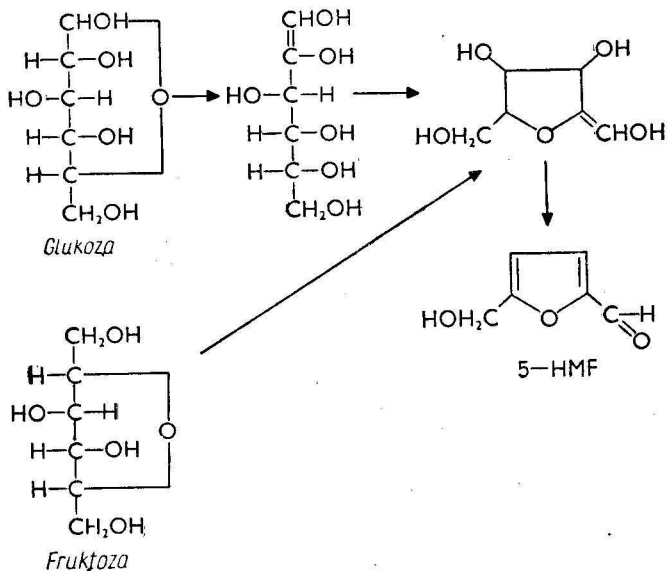
STANISŁAW KRAUZE, WIESŁAWA MIŚKIEWICZ, HALINA PIETRUSIŃSKA

5-HYDROKSYMETYLOFURFUROL (5-HMF)
W MIODACH SKŁADOWANYCH I PODGRZEWANYCH

Z Zakładu Badania Środków Spożywczych Akademii Medycznej w Warszawie
Kierownik: prof. dr S. Krauze

Zbadano 110 składowanych próbek miodów polskich na zawartość 5-HMF z uwzględnieniem podziału na odmiany. Wykazano, że ilość 5-HMF nie jest miarodajna do oceny ogrzewania i składowania miodów.

5-Hydroksymetylofurfurol (5-HMF) może występować we wszystkich produktach długo składowanych lub podgrzewanych, w których występują cukry, głównie fruktoza, glukoza, sacharoza. Aldehyd ten powstaje w wyniku działania różnych czynników, z których głównie wymienia się wyższe temperatury, niskie pH oraz różne kwasy organiczne, które w niejednakowy sposób wpływają na przebieg syntezy [1]. Najszybciej 5-HMF powstaje z fruktozy, z glukozy — dopiero po przekształceniu cukru w postać enolową [1, 2].



Zagadnieniem powstawania i zawartości 5-HMF w poszczególnych środkach spożywczych zajmowano się od dawna z uwagi na to, że 5-HMF wpływa wg obserwacji wielu autorów, na właściwości organoleptyczne produktów [3] oraz jak niektórzy sądzą, na wartość odżywczą z uwagi na to, że tworzy bezpośrednie połączenia z aminokwasami [1]. Zauważono również, że jeżeli czyste roztwory 5-HMF poddane zostaną działaniu światła i powietrza, następuje polimeryzacja z jednoczesnym brunatnieniem [1], co tłumaczy się tworzeniem barwnych połączeń kondensacyjno-polimeryzacyjnych.

Uważa się, że na procesy te wpływają niektóre aminokwasy jak również jony niektórych metali jak Cu, Fe, Zn [1, 4]. Biorąc pod uwagę to, co powyżej wspomniano, znajomość zawartości 5-HMF jak również optymalnych warunków powstawania tego związku, nie pozostaje bez znaczenia zarówno dla technologów żywności, jak również dla badań z zakresu fizjologii żywienia.

Prace nad zawartością 5-HMF prowadzono w takich artykułach jak: miód, syrop ziemniaczany, mleko sproszkowane, przeciery owocowe, soki, pasta pomidorowa itp. [5, 6, 7, 8, 9]. Przez wiele lat w analizie miodów 5-HMF wykrywano tylko próbą jakościową *Fiehego* [10] w celu wykazania zafałszowania miodu kwiatowego, miodem sztucznym otrzymanym z hydrolizatu sacharozy.

Późniejsze badania wykazały jednak, że niektóre miody pochodzące szczególnie z krajów subtropikalnych oraz miody ogrzewane, mogą zawierać większe ilości 5-HMF wykrywalne próbą *Fiehego* [11], co utrudnia ocenę produktu. Ostatnio do kontroli miodu prócz próby *Fiehego*, wprowadzono ilościowe oznaczenie 5-HMF jak również normę zawartości z tym, że w poszczególnych krajach wymagania są bardzo różne.

Szwajcarski Kodeks Żywnościowy [12] np. proponuje dla miodów świeżych spadziowych i wrzosowych z liczbą diastazową w granicach 8—40, zawartość 5-HMF 0,1—0,3 mg%. Dla miodów składowanych i podgrzewanych z liczbą diastazową 0—8, w zależności od czasu i temp. podgrzewania, 4—15 mg%. Niemieckie propozycje wynoszą do 1 mg% [13]. Nasza ostatnia norma krajowa (PN-67/A-7726) dopuszcza maksymalnie 3 mg% 5-HMF. Pod tym względem bardzo tolerancyjne są wymagania Hiszpańskiego Kodeksu Żywnościowego [14], wg którego dopuszcza się 0,5% HMF w miodzie, co jest chyba jakimś nieporozumieniem, skoro Niemcy dla miodu sztucznego przewidują jako dolną granicę o wiele mniejsze wartości [13].

Te kilka przykładów, jak również fakt, że Komisja FAO/WHO dla Międzynarodowego Kodeksu Żywnościowego nie wysunęła dotąd żadnych propozycji odnośnie normy zawartości 5-HMF w miodach wskazuje, że zagadnienie to wymaga dalszych opracowań.

CEL PRACY

W pracy niniejszej zajęliśmy się zagadnieniem przydatności ilościowej oceny zawartości 5-HMF, jako kryterium składowania i podgrzewania miodów. W tym celu podjęliśmy ocenę zawartości 5-HMF w miodach przechowywanych w warunkach niekorzystnych (18—25°), uwzględniając rok zbioru, pH miodu oraz podział na poszczególne odmiany. Interesowała nas również sprawa powstawania 5-HMF w czasie podgrzewania miodu w odmianach najczęściej spotykanych na rynku krajowym.

PRZEGLĄD NIEKTÓRYCH METOD ILOŚCIOWYCH STOSOWANYCH
DO OZNACZANIA 5-HMF

Spośród licznych metod notowanych w literaturze najbardziej znane są następujące:

1) metoda wagowa z floroglucyną [15], w której 5-HMF wytrąca się roztworem floroglucyny w kwasie solnym w postaci floroglucydu, który po oddzieleniu, przemyciu i wysuszeniu, oznacza się wagowo;

2) metoda jodometryczna [16], która jak się okazało nie jest miarodajna z uwagi na to, że również inne związki zawarte w miodach reagują z jodem;

3) metoda chromatograficzno-fotometryczna [17], w której po rozwinięciu chromatogramów za pomocą mieszaniny etanolu-butanolu-wody z dodatkiem naftorezorcyny i wywołaniu plam parami HCl, intensywność ich oznacza się spektrofotometrycznie;

4) metoda spektrofotometryczna [19] polegająca na tym, że z odbiałczonym roztworem miodu wykonuje się pomiary przy: 325, 285, 245 nm a wynik oblicza się na podstawie wzoru:

$$\text{mg}\% \text{ 5-HMF} = 43,1 \frac{A_{285} - \frac{A_{245} - A_{325}}{2}}{\text{grubość warstwy w cm}}$$

5) metoda kolorymetryczna z kwasem barbiturowym *Winklera* [19], którą stosowano w niniejszej pracy, a szczegółowy opis podano w części eksperymentalnej;

6) metoda kolorymetryczna z benzydynam [19], w której 5-HMF ekstrahuje się z roztworu miodu eterem, a po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość rozpuszcza się w mieszaninie benzydyny, kwasu octowego i butanolu. Ekstynkcję kompleksu barwnego mierzy się przy 420 nm, a zawartość 5-HMF odczytuje z wykresu;

7) metoda spektrofotometryczna w UV [1, 3], która zdaniem wielu autorów, daje wyniki najbardziej miarodajne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiał użyty do badań stanowiły polskie miody odmianowe pochodzące ze zbiorów 1963—1968 r. w tym: 15 próbek miodu gryczanego, 8 próbek miodu akacjowego, 10 próbek miodu wrzosowego, 8 próbek miodu lipowego, 14 próbek miodu rzepakowego, 21 próbek miodu spadziowego oraz 33 próbki miodu wielokwiatowego. Próbkę otrzymaliśmy od wielu osób, w szczególności od prof. dr *Z. Demianowicz*, za co na tym miejscu składamy serdeczne podziękowanie.

2. Sprzęt: a) fotokolorometr Zeissa „Specol”, b) refraktometr Zeissa, c) pehametr LBS-66, d) cieplarka „Salvis”-Luzern, e) kolbki miarowe poj. 10, 25, 100, 250 ml, f) mikrobiureta poj. 10 ml, g) pipety poj. 1, 2, 5 ml, h) próbówki, i) zlewki poj. 10 ml.

3. Odczynniki i roztwory podstawowe: a) lodowaty kwas octowy cz. d. a., b) alkohol izopropylowy cz., c) octan etylu cz., d) roztwór p-toluidyny przygotowany przez rozpuszczenie 10 g świeżo przekrystalizowanej p-toluidyny (temp. t. 45°) w 50 ml izopropanolu, dodaniu 10 ml lodowatego kwasu octowego i uzupełnieniu izopropanolem do 100 ml. Otrzymany roztwór jest bezbarwny lub lekko żółty, z czasem ciemnieje — trwałość odczynnika 1 miesiąc, e) roztwór kwasu barbiturowego otrzymany przez rozpuszczenie 500 mg wysuszonego w temp. 105° do stałej

masy kwasu w ok. 70 ml wody redestylowanej i uzupełnieniu wodą redestylowaną do 100 ml, f) roztwór wzorcowy 5-HMF do wykreślenia krzywej kalibracji (przygotowano *ex tempore*) 50 mg 5-HMF rozpuszczono w 100 ml wody redestylowanej. Przeniesiono do kolbki miarowej i uzupełniono wodą redestylowaną do 100 ml, g) roztwory podstawowe miódów do oznaczania 5-HMF przygotowano w stosunku 1:5. Po dokładnym wymieszaniu próbek odważono dokładnie po ok. 5 g miodu, rozpuszczono w wodzie redestylowanej i przeniesiono ilościowo do kolbki na 25 ml uzupełniając objętość wodą redestylowaną, h) roztwory podstawowe miódów do oznaczenia pH miódów przygotowano przez rozpuszczenie miodu w stosunku 1:1.

4. Zastosowana metodyka. A. Oznaczenie wody w próbkach miodu wykonano metodą refraktometryczną wyliczając zawartość wody w miodzie z tablic *Wedmorea* [27].

B. Oznaczenie pH roztworu miódów wykonano w pehametrze LBS przy użyciu elektrody szklanej i kalomelowej. Wyniki przedstawiono w tabeli I zbiorczej.

C. 5-HMF użyty jako wzorec zsyntetyzowano z sacharozy wg metody podanej przez *Hawortha* i *Jonesa* [2].

D. Oznaczenie 5-HMF w miódach wykonano metodą kolorymetryczną *Winklera* [18], która polega na rozbiu p-toluidyną pierścienia furanowego 5-HMF i na sprzężeniu powstałego połączenia polimetinowego z kwasem barbiturowym. Powstały czerwony związek oznacza się kolorymetrycznie przy długości fali 550 nm;

a) przygotowanie krzywej kalibracji 5-HMF, do kolbek miarowych poj. 10 ml odmierzone dwie równoległe próbki po: 0,04; 0,1; 0,3; 0,4; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 ml roztworu wzorcowego, co odpowiada: 2; 5; 15; 20; 50; 75 i 125 μg 5-HMF. Następnie dodano do kolbek po 5 ml roztworu p-toluidyny, po czym do jednej z dwóch równoległych kolbek dodano po 1 ml roztworu kwasu barbiturowego i uzupełniono wodą redestylowaną do kreski. Równocześnie drugą kolbkę uzupełniono tylko wodą redestylowaną do obj. 10 ml. Po 3 minutach oznaczono ekstynkcję w spektrofotometrze przy długości fali 550 nm, używając odpowiednio wyselekcjonowanych próbek wobec ślepej próby bez kwasu barbiturowego. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywą kalibracji.

b) oznaczenie ilościowe 5-HMF w miódach: do 2 kolbek miarowych poj. 10 ml odpipetowano po 2 ml roztworu podstawowego miodu oraz kolejno 5 ml roztworu p-toluidyny. Do jednej kolbki następnie dodano 1 ml roztworu kw. barbiturowego, uzupełniając objętość obydwu kolbek do 10 ml. Po 3—4 minutach oznaczano ekstynkcję jak wyżej. Zawartość 5-HMF odczytano z krzywej kalibracji. Wyniki przedstawiono w tabeli zbiorczej I.

Jeżeli nie ma wzorca 5-HMF, wtedy Szwajcarski Kodeks Żywnościowy [12] poleca korzystanie z wzoru:

$$5\text{-HMF mg}\% = 19,2 \times E \text{ (ekstynkcja)}$$

5. Badanie wpływu temp. i czasu ogrzewania na powstawanie 5-HMF w miódach odmianowych. Do badań użyto po jednej próbce miodu rzepakowego, gryczanego, spadziowego i akacjowego. Próbki o znanej zawartości 5-HMF ogrzewano w temp. 52°, 71° i 100° w cieplarni przez 60, 135, 270 i 540 minut po czym oznaczano zawartość 5-HMF, jak podano wyżej. Wyniki przedstawiono w tabeli II.

6. Badanie czułości próby Fiehego [10].

Do parowniczek odpipetowano kolejno 0,05; 0,1; 0,2; 1,0 i 2,0 ml eterowego roztworu 5-HMF, co odpowiada 2,5; 5; 10; 50 i 100 μg aldehydu. Po odparowaniu eteru dodano po 2 krople 1%-owego roztworu rezorcyny w steż. HCl (10). Wyraźne różowe zabarwienie, widoczne gołym okiem, wystąpiło jeszcze w parowniczkach zawierającej 50 μg 5-HMF. W parowniczkach o zawartości 10; 5 i 2,5 μg zabarwienie było słabe o jednakowym natężeniu.

Tabela I — zbiorcza *)

Odmiana miodu	Lata zbioru	Liczba prób	Zawartość H ₂ O %	Średnia zawart. H ₂ O %	pH roztworu miodu 1:1	mg% 5-HMF w przelicz. na s.m.	średnia zawartość 5-HMF mg% w s.m.	
							w miodzie	w s.m.
gryczany	1963	1	20,3	—	3,3	63,52	—	—
— „ —	1964—67	14	13,6—21,0	17,43	3,5—3,9	2,56—9,76	4,10 *	4,94
akacjowy	1963/66/67	8	14,8—19,98	17,09	3,7—4,0	0,67—4,36	1,44	1,74
wrzosowy	1965/66	10	17,2—22,0	20,35	3,7—4,3	1,22—3,75	1,79	2,25
lipowy	1965—67	8	16,76—19,98	17,28	3,8—4,1	1,26—2,78	1,75	2,11
rzepakowy	1966—68	14	15,0—19,72	17,49	3,7—4,1	ślady — 2,57	0,78	0,95
spadziowy	1956/64—67	21	13,3—17,77	16,74	3,7—4,9	0,30—6,48	1,09	1,38
wielokwiatowy	1965—67	32	13,8—20,5	16,38	3,6—4,4	0,60—13,79	3,42	4,10
— „ —	1962	1	15,4	—	4,0	39,29	—	—

*) Oznaczenia 5-HMF wykonano w roku 1968.

Tabela II
Zawartość mg% 5-HMF (s. m.) w miódach podgrzewanych

Nr próbki i odmiana miodu	Czas ogrzewania w minutach	mg% zawartość 5-HMF		
		temp. 52°C	temp. 71°C	temp. 100°C
1/68 rzepakowy	0	ślady	ślady	ślady
	60	"	"	2,79
	135	"	"	10,49
	270	"	"	32,23
	540	"	"	46,65
92/67 spadziowy	0	0,15	0,15	0,15
	60	0,32	0,41	1,36
	135	0,46	0,52	13,35
	270	0,61	0,58	33,97
	540	0,64	0,84	42,72
14/66 akacjowy	0	2,05	2,05	2,05
	60	2,18	2,14	4,41
	135	2,51	2,44	10,61
	270	2,26	2,89	28,92
	540	2,57	3,47	38,10
6/63 gryczany	0	63,52	63,52	63,52
	60	58,50	58,16	126,75
	135	57,36	68,06	160,36
	270	57,03	72,11	174,23
	540	57,29	107,88	200,90

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Jak zaznaczono we wstępnym omówieniu niniejszej pracy, piśmiennictwo podaje, że ilość i szybkość powstającego 5-HMF uwarunkowana jest między innymi, składem chemicznym produktu. Przykładem produktu posiadającego optymalny skład chemiczny dla syntezy 5-HMF, jest miód, który obok bardzo dużej ilości cukrów, z których przecież powstaje 5-HMF, zawiera również kwasy, aminokwasy i mikroelementy, które zdaniem wielu autorów, sprzyjają syntezie aldehydu oraz dalszym jego przemianom [1, 4, 9].

Jak wiemy, skład chemiczny miodu w poszczególnych odmianach może się różnić nie tylko ilościowym i jakościowym składem cukrów, ale również zawartością azotu [20], składników mineralnych [20, 21] i in. Dlatego też z pracy niniejszej zwrócono szczególną uwagę na podział odmianowy miodów, co też jak wykazały badania, było słuszne.

Analizując wyniki (tabela zbiorcza I) zwraca uwagę fakt, że zawartość 5-HMF w poszczególnych odmianach miodu, wykazuje różnice.

Miody z natury bardzo jasne jak akacjowy i rzepakowy, jak również miody spadziowe, są bardzo odporne na rozkład cukrów o czym świadczy niski wskaźnik zawartości 5-HMF (średnio: 1,44 mg%; 0,78 mg%; 1,09 mg%). Jeżeli chodzi o analizę otrzymanych wyników z uwzględnieniem czasu składowania, to również w poszczególnych próbkach należących do danej odmiany zawartość aldehydu wykazuje różnice odmianowe.

Tabela III — zbiorcza

Zawartość mg% 5-HMF (s. m.) w poszczególnych odmianach miodów w zależności od roku zbioru

Odmiana	Rok zbioru							
	1956	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968
gryczany			63,52	9,76	5,10—7,01	2,84—5,41	2,56	
akacjowy			4,39			1,26—2,27	0,67—0,75	
wrzosowy					1,79—2,54	1,22—3,75		
lipowy					2,54—2,78	2,38—2,55	1,26—1,45	
rzepakowy						1,18—2,57	0,6 —0,78	ślady
spadziowy	4,73		1,44	6,48	0,45—1,04	0,44—2,12	0,15—0,45	
wielokwiatowy		2,95	8,65	1,95—39,29	1,98—10,98	0,9 —13,79	0,6 —4,97	

I tak np. w miodach z roku 1966, średnia zawartość 5-HMF, oraz maksymalna zawartość w próbce należącej do danej odmiany, w przeliczeniu na mg% suchej masy wynosi: dla miodu gryczanego 3,8 (maksym. 5,41), dla akacjowego 1,84 (maksym. 2,27), wrzosowego 2,28 (maksym. 3,78), lipowego 2,46 (maksym. 2,55), rzepakowego 1,74 (maksym. 2,57), spadziowego 1,04 (maksym. 2,12) i dla wielokwiatowego 3,88 (maksym. 13,79).

Z przytoczonych liczb widać, że najwięcej 5-HMF wykryto w miodzie wielokwiatowym i gryczanym, najmniej natomiast w spadziowym, rzepakowym, akacjowym. Charakterystyczną jest rzeczą, że w miodach wielokwiatowych ciemniejszych w czasie składowania, stwierdzono więcej 5-HMF w porównaniu z miodami wielokwiatowymi jasnymi. Należy przypuszczać, że proces powstawania 5-HMF uwarunkowany jest różnym składem ilościowym poszczególnych miodów odmianowych, co zresztą jest bardziej widoczne w przypadku ogrzewania miodów w temp. 52,71 i 100° w okresie od 60—540 minut (tabela II).

I w tym przypadku najbardziej oporny na podgrzewanie okazał się miód rzepakowy, który ogrzewany nawet w temp. 71° przez 540 minut pozostawał bez zmian tzn., że 5-HMF w tym miodzie stwierdzono w śladowych ilościach. Dopiero ogrzewanie próbki przez 60 min. w temp. 100° dało w wyniku 2,79 mg% 5-HMF, a po 540 min., 46,65 mg%. Jeżeli chodzi o miód spadziowy i akacjowy, to przyrost zawartości 5-HMF w czasie podgrzewania jest mniej więcej jednakowy i wynosi dla miodu spadziowego 0,17—42,57 mg%, dla akacjowego natomiast, 0,13—36,05 mg%.

Na tle otrzymanych wyników ciekawe jest zjawisko ubywania 5-HMF w miodzie gryczanym w czasie ogrzewania. Dopiero po 135 min. ogrzewania w temp. 71° następuje wzrost zawartości 5-HMF (tab. II) co, na pod-

stawie danych z piśmiennictwa, można by tłumaczyć tworzeniem się polimerów [1], których nie wykrywa się stosowaną metodą.

Tutaj należy zaznaczyć, że próbka miodu gryczanego, użyta do eksperymentu, zawierała 63,52 mg% HMF, co być może sprzyjało tworzeniu się wspomnianych polimerów. Dalsze jednak ogrzewanie dało w wyniku syntezę dość dużych ilości 5-HMF, a po 540 min. ogrzewania w temp. 100° stwierdzono przyrost o 137,39 mg%, co jest wielkością kilka razy większą niż w innych odmianach miodu poddanych tym samym zabiegom.

Należy podkreślić, że wszystkie próbki analizowane nie były uprzednio ogrzewane. Próbka miodu gryczanego z r. 1963 z dużą zawartością 5-HMF pochodziła ze zbiorów prof. *Demianowicz*.

Pomiary pH roztworów badanych próbek miodu wykazały, że zarówno w miodach składowanych przez kilka lat, jak i tych z późniejszych zbiorów, pH kształtuje się w granicach 3,6—4,6 (tab. I). Nie stwierdzono również żadnej korelacji między pH miodu a zawartością 5-HMF.

Przy konfrontacji otrzymanych wyników z normą krajową nasuwa się pytanie: czemu ma służyć ilościowe oznaczenie 5-HMF wprowadzone do kontroli miodów? Na podstawie otrzymanych wyników można przypuszczać, że chyba nie może być ani kryterium składowania miodów, ani też podgrzewania, bowiem w większości odmian — za wyjątkiem miodu gryczanego — dopiero ogrzewanie miodu w temp. 100° dało w wyniku ilość przekraczającą normę krajową (3 mg%), a przecież należy przypuszczać, że ta temperatura nie wchodzi w grę w procesach stosowanych przez dostawców miodu. Można by w tym miejscu podjąć dyskusję, że przecież zawartość 5-HMF łącznie z liczbą diastazową daje dopiero kryterium oceny miodu. I w tym miejscu należy zaznaczyć, że próbki przez nas badane pod względem zawartości α -amylazy odpowiadały normie krajowej, a nawet bardzo przewyższały żądane minimum mimo długiego składowania i podgrzewania do 70°, co przecież zdawałoby się powinno sprzyjać rozkładowi diastazy [21].

Na tle otrzymanych wyników wydaje się, że do kontroli miodów należałoby wprowadzić bardziej czułe kryterium, jak np. liczbę sacharozową względnie współczynnik *Kiermeiera* (KQ), który jest wartością otrzymaną przez podzielenie liczby sacharazowej przez liczbę diastazową [23]. Byłoby niewątpliwie korzystne gdyby do oceny zafałszowania miodu, miodem sztucznym, opracowano normę zawartości 5-HMF z uwagi na to, że miód sztuczny charakteryzuje się dużą zawartością tego związku.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania wykazały, że proces powstawania 5-HMF zarówno w czasie składowania jak i ogrzewania miodów, jest różny w zależności od odmiany miodu, co prawdopodobnie uwarunkowane jest różnym składem chemicznym miodów.

2. Największe ilości 5-HMF wykryto w próbkach miodu gryczanego i wielokwiatowego, najmniej natomiast w miodzie rzepakowym i akacjowym. Miody kwiatowe ciemne, a szczególnie te, które mocno ciemnieją w czasie składowania, zawierają większe ilości 5-HMF.

3. Wskaźnik zawartości 5-HMF uwzględniony w ostatniej normie krajowej, a dopuszczający maksymalnie 3 mg% aldehydu nie jest właściwym kryterium składowania i podgrzewania miodów.

4. Należałoby opracować normę dopuszczalnej zawartości 5-HMF z uwzględnieniem jednak poszczególnych odmian miodów.

5. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że nie zachodzi korelacja między pH miodu a zawartością 5-HMF.

6. Czulość reakcji *Fiehego* stosowanej do wykrywania zafałszowania miodu, miodem sztucznym wynosi 2,5 μg , jednak stężenia do 50 μg nie pozwalają na wizualne uchwycenie różnic ilościowych. Dopiero powyżej 50 μg 5-HMF można przygotować skalę porównawczą.

C. Краузе, В. Миськевич, X. Петрусиньска

5- ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ (5- Г М Ф) В МЕДАХ СКЛАДИРОВАННЫХ И ПОДОГРЕВАЕМЫХ

Содержание

Исследовали 110 проб местных медов разных сортов и сбора разных лет (1956—1968) и констатировано, что имеют место разновидности в количестве образования 5- Г М Ф одинакого в складированных как и подогреваемых до 52—100° пробах. Самое малое количество 5- Г М Ф констатировано в рапсовых и акациевых медах т. е. в медах светлых, которых цвет практически не подвергается перемене во время складирования.

Не удостоверено корреляции между pH медов исследованных а содержанием 5 Г М Ф. Чувствительность реакции Фие (Fiehe) выносит 2,5 μg не позволяет визуально удостоверит количественные разницы. И только при содержании выше 50 μg 5- Г М Ф можно приготовить сравнительную шкалу.

S. Krauze, W. Miśkiewicz, H. Pietrusińska

5-HYDROXYMETHYLFURFUROL IN STORED AND IN HEATED HONEY

Summary

One hundred ten samples of honey of Polish origin of various types harvested in the period of 1956—1968 were investigated on the presence of 5-hydroxymethylfurfurol (5-HMF). Different amounts of 5-HMF were found in various types of honey both in stored samples and in those heated to 52—100°. The smallest quantity of 5-HMF was present in rape honey and in locust flower honey i.e. in pale types of honey. The coloration of these types of honey remains unchanged in the period of storage.

No correlation could be established between the pH of honey and its contents of 5-HMF. The sensitivity limit of the Fiehe reaction was 2.5 μg of 5-HMF. However, up to 50 μg no quantitative differences could be determined by visual inspection and a standard scale could be established above 50 μg of 5-HMF only.

PIŚMIENICTWO

1. Romann E., Staub M.: Mitt. 1961, 52, 44. — 2. Haworth W. N., Jones W. G. M.: J. Chem. Soc., 1944, str. 667, poz. 183. — 3. Charpentier Cl.: Ann. Fals. Exp. Chim., 1969, 62, 271. — 4. Deschreider A. R.: Rev. Farmentation Ind. Aliment., 1954, 9, 111 (ref. Z. Lebensmitt. Untersuch. Forsch. 1955, 102, 291. — 5. Stoll S., Barmar G.: Ann. Fals. Exp. Chim., 1964, nr 664, 131. — 6. Trifiro E.: ZLUF, 1963, 120, 41. — 7. Craig

J. C., Aceto N. G.: ZLUF, 1962, 118, 465. — 8. Lorenzen W., Sieh R.: ZLUF, 1962, 118, 223. — 9. Lindemann E.: ZLUF, 1957, 105, 340. — 10. Krauze S.: Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, Farm. Inst. Wyd. Nacz. Izby Apt., 1948 r.

11. Hadorn H., Kovacs A. S.: Mitt. 1960, 51, 373. — 12. Schweizerisches Lebensmittelbuch wyd. V, t. II, rozdział 23, Eidg. Drucksachen und Materialzentrale, Bern, 1967. — 13. Handbuch der Lebensmittel. V tom, cz. I, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967, str. 549. — 14. Código Alimentario Espaniol: Ann. de Bromatologia, 1967, 19, 250. — 15. von Fellenberg Th.: Mitt. 1934, 25, 249. — 16. Fiehe J.: ZUL, 1928, 56, 200. — 17. Sulser H., Högl O.: Mitt., 1953, 44, 79. — 18. Winkler O.: ZLUF, 1955, 102, 161. — 19. Ras B. J., Taiwade M. G.: Anal. Abstr., 1967, 11, Abstr. 7128. — 20. Salamon R.: Praca magisterska pt.: „Miedź oraz związki azotowe w polskich miodach odmianowych” wykonana w r. 1966 w Zakładzie Badania Środków Spożywczych AM w Warszawie.

21. Miśkiewicz W., Krauze S.: Roczn. PZH, 1969, 20, 73. — 22. Rogowska F.: Praca magisterska pt.: „Liczba diastazowa jako kryterium oceny jakości miódów” wykonana w r. 1969 w Zakł. Badania Środków Spoż. AM w Warszawie — 23. Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis: Mitt., 1956, 47, 498.

Dn. 6. VI. 1970 r.

Warszawa, ul. Banacha 1a A.M.