

## Metódy identifikácie falšovania a autentifikácie medu

KRISTÍNA KUKUROVÁ - JOLANA KAROVIČOVÁ - ZLATICA KOHAJDOVÁ

**SÚHRN.** Príspevok sa zameriava na základné charakteristiky medu a na kritériá posudzovania kvality medu. Pozornosť je venovaná výberu analytických parametrov pri overovaní kvality a autenticity medu vhodných na odhaľovanie falšovania medu zámenou botanického a geografického pôvodu, prípadne falšovania medu prídavkom sacharidov, sirupov a prikrmovaním včiel. Autentifikácia medu je zameraná na peľovú analýzu, analýzu aminokyselín, flavonoidov, aromatických látok, sacharidov, izotopov a niektorých iných charakteristických minoritných zložiek medu.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** med; autentifikácia; falšovanie; kvalita

### Charakteristika medu

Med je prírodný sacharidový produkt, zložený najmä z glukózy a fruktózy, vyrábaný spoločenstvami včiel medonosných *Apis mellifera* tak, že zbierajú sladkú šľavu kvetov (nektár) alebo sekréty rastlín, stromov (medovicu) a výlučky hmyzu. Včely tieto látky pretvárajú, obohacujú ich vlastnými špecifickými látkami, zahusťujú a uskladňujú ich v bunkách plástov, kde med dozrieva [1].

Med je prevažne vysoko koncentrovaný roztok zmesi sacharidov, najmä glukózy a fruktózy, v ktorom sú často suspendované aj kryštály monohydrátu glukózy. Okrem sacharidov med obsahuje proteíny, aminokyseliny, enzýmy, vitamíny (najmä B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C a kyselinu nikotínovú), acetylcholín, flavonoidy, organické kyseliny, minerálne látky, rôzne organické zlúčeniny v stopových množstvách, ktoré dávajú medu charakteristickú farbu, chuť a vôňu, zrnká peľu, čiastočky vosku z plástov a rôzne mikroorganizmy (kvasinky, baktérie a plesne). Z ostatných sacharidov sú zastúpené najmä maltóza, sacharóza a viac ako 20 druhov oligosacharidov [2-4]. Obsah vlhkosti medu je 12,4 %

---

Ing. Kristína KUKUROVÁ, Doc. Ing. Jolana KAROVIČOVÁ, PhD., Ing. Zlatica KOHAJDOVÁ, PhD., Katedra potravinárskej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Korešpondujúci autor: Ing. Kristína KUKUROVÁ, e-mail: kristina.kukurova@chtf.stuba.sk

až 20,3 % a priemerný obsah sacharidov 60,7 % až 77,8 %. Kryštalizačné charakteristiky medu závisia od pomeru sacharidov a vody v mede. Rýchlo kryštalizuje med s vyšším obsahom glukózy (napr. repkový, púpavový), kým med s vysokým obsahom fruktózy nemá tendenciu kryštalizovať (napr. šalviový, gaštanový) [5]. Z organických kyselín je najviac zastúpená kyselina glukónová, ktorá sa v najväčšej miere podieľa na hodnote pH, ostatné kyseliny sú minoritné [2]. Hodnota pH medu sa pohybuje v rozmedzí od 3,95 do 4,10 [5]. Obsah minerálnych látok v mede nie je z hľadiska výživy významný, podobne je veľmi nízky aj obsah proteínov a neprekračuje 0,2 %. Z enzýmov sú v mede prítomné diastáza, sacharáza a glukózooxidáza, pochádzajúce od včiel, resp. v niektorých medoch aj kataláza a kyslá fosfatáza, ktoré sa vyskytujú v nektároch niektorých rastlín [2, 4].

Kritériá pre kvalitu medu sú špecifikované v Council Directive 2001/110/EC z 20.12.2001 [6] a Codex Alimentarius Standard for Honey (CL 1993/14-SH FAO/WHO, Rome 1993) [7]. Tieto kritériá sú premiet-

TAB. 1. Fyzikálne a chemické požiadavky na kvalitu medu.

TAB. 1. Physical and chemical requirements on the quality of honey.

Požiadavka <sup>1</sup>	Med kvetový <sup>2</sup>	Med medovicový <sup>3</sup>	Med zmiešaný <sup>4</sup>
redukujúce sacharidy [hmot. %] <sup>5</sup>	min. 65,0 <sup>a</sup>	min. 60,0 <sup>b</sup>	min. 60,0
sacharóza [hmot. %] <sup>6</sup>	max. 5,0 <sup>a</sup>	max. 10,0 <sup>b</sup>	max. 10,0
látky nerozpustné vo vode [hmot. %] <sup>7</sup>	max. 0,1 (lisovaný med <sup>13</sup> : max. 0,5)	max. 0,1 (lisovaný med: max. 0,5)	max. 0,1 (lisovaný med: max. 0,5)
minerálne látky (popol) [hmot. %] <sup>8</sup>	max. 0,65	max. 1,2	max. 1,2
kyslosť <sup>9</sup> [mekv*/1000 g]	max. 40,0	max. 40,0	max. 40,0
elektrická vodivosť <sup>10</sup> [mS.cm <sup>-1</sup> ]	max. 55,0	90,0–130,0	55,0–100,0
diastatická aktivita** podľa Schadeho stupnice <sup>11</sup>	min. 8,0 <sup>c</sup>	min. 8,0	min. 8,0
hydroxymetylfurfural <sup>12</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	max. 40,0	max. 40,0	max. 40,0

a - okrem medu agátového, b - vrátane medu agátového, c - pre med s nízkym prirodzeným množstvom enzýmov (napr. citrusový med) s množstvom hydroxymetylfurfuralu max. 15 mg.kg<sup>-1</sup>, diastatická aktivita min. 3,0 zo Schadeho stupnice, \* - miliekvivalenty kyseliny, \*\* - diastatická aktivita medu je stupeň aktivity enzýmu diastáza v mede.

a - except for acacia honey, b - including acacia honey, c - for honey with a low natural enzyme content (e. g. citrus honey) and hydroxymethylfurfural content not more than 15 mg.kg<sup>-1</sup>, diastase activity not less than 3.0 Schade units, \* - acid milli-equivalents, \*\* - diastase activity of honey is the degree of activity of the enzyme diastase in honey. 1 - requirement, 2 - blossom honey, 3 - honeydew honey, 4 - blends of honeydew honey and blossom honey, 5 - reducing sugars [weight %], 6 - sucrose [weight %], 7 - water insoluble solids content [weight %], 8 - mineral content (ash) [weight %], 9 - acidity, 10 - electrical conductivity, 11 - diastase activity, 12 - hydroxymethylfurfural, 13 - pressed honey.

nuté do Výnosu MP SR a MZ SR č. 2313/1/2000-100, ktorým sa vydáva 9. hlava Potravinového kódexu SR upravujúca med a výrobky z medu [8]. Okrem základnej definície, členenia (med kvetový, medovicový, zmiešaný), spôsobov získavania (med vytočený, plastikový, plastový, lisovaný, odkvapkaný) a požiadaviek kvality (konzistencia, vzhľad, chuť a farba) výnos obsahuje aj fyzikálne a chemické limity medu, ktoré sú uvedené v tab. 1 [1]. Medzinárodná komisia pre med (EHC - International Honey Commission), založená v roku 1990, udáva tieto základné ukazovatele kvality medu: obsah vody (najviac 21 %, resp. 23 % pre vresový a ďatelinový med), obsah popola (najviac 0,6 % v kvetovom mede a 1 % v medovicovom mede), obsah látok rozpustných vo vode, sacharidov, hydroxymetylfurfuralu, prolínu, kyslost', aktivita diastázy a invertázy, elektrická vodivosť a optická otáčavosť [9].

### Spôsoby falšovania medu

Med patrí k často falšovaným potravinám, pretože ide o prírodný produkt s limitovanou produkciou a relatívne vysokou cenou. Objem výrobku možno zväčšiť prídavkom lacnejších roztokov sacharidov alebo sirupov, prikrmovaním včiel takýmito roztokmi alebo kryštalickou sacharózou [4, 9-11] a prípravou umelých medov [4] napr. zahrievaním roztoku sacharózy s kyselinou mliečnou, pričom sa hydrolyzuje sacharóza na glukózu a fruktózu a pridáva sa vodný extrakt kukuričného peľu za účelom získania chuti a vône medu. Medová chuť sa dá modelovať aj zahrievaním roztoku monosacharidu s fenylalanínom, keďže takmer všetky fenylactové estery sú známe medovou chuťou [2].

V súčasnosti patria medzi najpoužívanéjšie prídavné látky pre falšovanie medu repný alebo trstinový cukor, čiastočne hydrolyzovaný repný alebo trstinový cukor (zmes glukózy, fruktózy a zostatkovej sacharózy), invertný cukor (ekvimolárna zmes glukózy a fruktózy) získaný úplnou hydrolyzou sacharózy, hydrolyzáty zemiakového, kukuričného a pšeničného škrobu (zmes glukózy, maltózy a maltooligosacharidov), glukózo-fruktózový sirup (ekvimolárna zmes glukózy a fruktózy), nazývaný tiež izoglukózový sirup, ktorý je vyrábaný enzýmovou hydrolyzou prevažne kukuričného škrobu [9, 12]. Najviac problematické je odhaľovanie prídavku izoglukózového sirupu, pretože v tomto prípade nedochádza k porušeniu profilu sacharidov v mede [9].

Z ekonomických dôvodov môže dochádzať k zámene botanického a geografického pôvodu medu [13].

## Autentifikácia a identifikácia botanického pôvodu medu

Kvalita medu je daná jeho botanickým a geografickým pôvodom, od čoho sa odvíja aj jeho obchodná cena [13]. Tradične sa na identifikáciu botanického pôvodu medu používa peľová analýza [9, 11, 13-19]. Ide o mikroskopické hodnotenie peľových zŕn v medovom centrifugáte, ktoré sú charakteristické pre jednotlivé druhy rastlín. V poslednej dobe rozšírená filtrácia a ultrafiltrácia medu pred konečným stáčaním do distribučných obalov peľovú analýzu znemožňujú. Takisto týmto spôsobom nie je možné odhaliť falšovanie medu prídavkom komerčne dostupných peľov, ktoré sa v pôvodnom nevyskytujú. Mikroskopické vyšetrenie ostatných pevných častíc v mede, napr. zvyškov plustu, vosku a tkanív včiel, sa tiež používa pre rýchle posúdenie spôsobu získavania medu [9].

Okrem peľovej analýzy sa na určenie botanického pôvodu medu používa aj analýza aminokyselín. Pre pomerne malé rozdiely v zložení aminokyselín v jednotlivých druhoch medu je táto metóda problematická, spoľahlivejšie výsledky sa však získajú po spracovaní výsledkov vhodnými štatistickými metódami. Hodnoty obsahu prolínu prevyšujú obsah ostatných aminokyselín. Jeho množstvo je 50 % až 85 % z celkového množstva aminokyselín [4, 20]. Obsah prolínu je dobrým markerom botanického aj geografického pôvodu medu [21-23]. Vyšší obsah prolínu možno nájsť najmä v slnečnicovom mede, nižší obsah je v agátovom a eukalyptovom mede. Na základe obsahu prolínu a fenylalanínu je možný dôkaz prídavku invertného sirupu [5]. K harmonizovaným metódam Európskej komisie pre med patrí spektrofotometrická metóda stanovenia obsahu prolínu. Táto metóda je založená na meraní intenzity farebného komplexu prolínu s ninhydrínom pri vlnovej dĺžke 510 nm. Obsah prolínu nižší ako 180 mg.kg<sup>-1</sup> môže poukazovať na falšovanie medu prídavkom cukru [24].

Stanovenie obsahu dusíka sa vo Venezuele aplikuje na odhaľovanie falšovania medu prídavkom cukru. Za nefalšovaný sa považuje med s obsahom dusíka vyšším ako 300 mg.kg<sup>-1</sup> [25].

Každá rastlina má svoj charakteristický flavonoidový profil. Obsah flavonoidov v peli predstavuje 0,05 %, v propolise 10 % a v mede 6000 µg.kg<sup>-1</sup>. Existuje aj súvislosť medzi profilom fenolických látok (najmä fenolických kyselín) a botanickým pôvodom medu. Vhodnými metódami pre ich stanovenie sú HPLC-DAD (high performance liquid chromatography with diode array detector) [12, 13, 26, 27] a CZE (capillary zone electrophoresis) [28]. Jednotlivé štúdie ukázali, že napr. kyselina elagová je charakteristická pre vresový med, hesperidín pre citrusový med, naringenín pre levanduľový med [26], kvercetin pre slnečnicový med, kyselina *p*-kumárová a ferulová

pre gaštanový med a pod. [13]. Pinocembrín, pinobandsín a chrysín sú flavonoidy charakteristické pre propolis a našli sa vo väčšine vzoriek európskeho medu. Kyselina abcisová je takisto dobrým indikátorom pre agátový a repkový med [4, 13]. Na základe analýzy metylesterov fenolických kyselín metódou plynovej chromatografie je možné jednoznačne odlíšiť repkový a agátový med [29].

Autentifikácia botanického a geografického pôvodu medu je možná aj na základe stanovenia charakteristických aromatických zložiek. Pre med z kvetov pomarančovníka je to metylantranylát, pre med jedlého gaštanu 3-aminoacetofenón, pre lipový med éter 3,9-epoxy-8-*p*-menta-1,4-dién, 2-izobutenyl-4-metyltetrahydrofuran a terpén *trans*-8-*p*-mentén-1,2-diol, pre vresový med dehydrovomifoliol, pre eukalyptový med hexenylbutyrát a acetoín, pre levanduľový med heptanal a podobne. V súčasnosti sa preferujú komplexné stanovenia arómy modernými metódami plynovej chromatografie a štatistické spracovanie nameraných výsledkov veľkého počtu sledovaní [4, 30-32].

Hydroxymetylfurfural je indikátorom geografického pôvodu hlavne pre citrusové medy [17, 18, 20, 33]. Stanovuje sa spektrofotometricky Winklerovou metódou alebo jej modifikáciami. Táto metóda je založená na reakcii *p*-toluidínu s kyselinou barbitúrovou. Metóda HPLC umožňuje súbežné stanovenie metylesteru kyseliny 2-aminobenzoovej, ktorá je tiež indikátorom citrusového pôvodu medu [20]. Overenie šetrnosti tepelného ošetrenia medu sa robí na základe stanovenia vzniknutého množstva hydroxymetylfurfuralu alebo prešetrením aktivity enzýmov medu. Normálna úroveň hydroxymetylfurfuralu v mede je pomerne nízka (prevažne menej ako 10 mg.kg<sup>-1</sup>). Najnovšia štandardná hodnota pre hydroxymetylfurfural podľa Codex alimentarius je na pomerne vysokej úrovni a povoľuje až 80 mg.kg<sup>-1</sup> medu, pričom zohľadňuje najmä podmienky získavania medu v subtropických oblastiach [29, 33, 34]. Potravinový kódex SR povoľuje obsah hydroxymetylfurfuralu najviac 40 mg.kg<sup>-1</sup> v mede [1, 8]. Vyššie hodnoty hydroxymetylfurfuralu môžu poukazovať tiež na falšovanie medu invertnými sirupmi z cukrovej repy alebo trstiny. Za nezvratný dôkaz prídavku invertného sirupu sa považujú hodnoty hydroxymetylfurfuralu vyššie ako 500 mg.kg<sup>-1</sup> [5, 30, 35]. Prídavok izoglukózy do medu však nie je možné odhaliť na základe stanovenia hydroxymetylfurfuralu, pretože dobre rafinované enzýmové hydrolyzáty neobsahujú výraznejšie množstvá minoritných rezíduí splodín vedľajších reakcií, ako je to v prípade produktov kyslej hydrolýzy [9].

Medzi rutinné a rýchle metódy patrí stanovenie elektrickej vodivosti medu, na základe ktorého je možné odlíšiť najmä kvetový a medovicový med. Elektrická vodivosť je zároveň vhodným parametrom pre charakte-

ristiku botanického pôvodu medu. Vodivosť medovicového medu je vyššia oproti kvetovému z dôvodu vyššieho obsahu minerálnych látok a organických kyselín. V tab. 2 sú uvedené hodnoty elektrickej vodivosti pre niektoré typy medu [36]. Medzi obsahom popola a elektrickou vodivosťou medu je lineárna závislosť vyjadrená vzťahom:

$$C = 0,14 + 1,74A$$

Symbol  $C$  predstavuje elektrickú vodivosť v  $\text{mS.cm}^{-1}$  a symbol  $A$  obsah popola v g na 100 g [6].

TAB. 2. Elektrická vodivosť niektorých medov.  
TAB. 2. Electrical conductivity of some types of honey.

Typ medu <sup>1</sup>	Elektrická vodivosť <sup>2</sup> [ $10 \text{ S.cm}^{-1}$ ]
lesný <sup>3</sup>	8–10,5
horský <sup>4</sup>	10,5–12
medovicový <sup>5</sup>	>12
zmiešaný (medovicový a nektárový) <sup>6</sup>	5–8

1 - type of honey, 2 - electrical conductivity, 3 - forest, 4 - mountain, 5 - honeydew, 6 - blends of honeydew and nectar.

K najjednoduchším analytickým metódam na dôkaz prítomnosti prídavných látok možno zaradiť detekciu prídavku cukru, ako aj nízko a stredne hydrolyzovaných sirupov. V týchto prípadoch obsah sacharózy prevyšuje povolený limit (5 %) v celkovom profile sacharidov [9]. V niektorých typoch medu (agátový, medovicový) je limitný obsah sacharózy 10 % [1, 6]. Najnižší obsah sacharózy obsahuje slnečnicový a vresový med (0,15 % až 0,20 %) [37]. Základnou metódou na stanovenie obsahu sacharózy je oxidoredukčná metóda podľa Lana a Eynona, kde sa obsah sacharózy vypočíta z rozdielu obsahu redukujúcich sacharidov pred a po inverzii. Orientačne sa obsah sacharózy môže zisťovať aj z rozdielu priamej polarizácie analyzovanej vzorky a polarizácie po inverzii [6]. Na analýzu sacharidov je možné aplikovať metódu HPLC s refraktometrickou detekciou [5, 25] a plynovú chromatografiu [11, 17]. Pri falšovaní medu glukózovými sirupmi dochádza k celkovému zvýšeniu obsahu glukózy. Ak obsah glukózy presiahne 40 %, vzorka medu sa považuje za falšovanú [38].

Prídavok vysokofruktózového kukuričného sirupu v mede možno dokázať na základe zvýšeného pomeru disacharidov izomaltózy a maltózy, ktorý sa

u autentického medu pohybuje okolo hodnoty 0,34 až 0,39, kým u falšovaného medu dosahuje hodnoty od 2,1 [5, 11].

Metódy nepriameho dôkazu prídavku cukru využívajú zmenu minoritných zložiek, napr. rafinózy, galaktózy, acetylcholínu, kyseliny glukónovej, vybraných enzýmov (glukózooxidázy, diastázy a invertázy) a zvýšeného obsahu hydroxymetylfurfuralu, ktorý vzniká zo sacharózy v prípade kyslej hydrolýzy [9, 16, 39, 40].

Na dôkaz falšovania medu prídavkom škrobových sirupov sa využíva skutočnosť, že tieto sirupy obsahujú významné množstvo parciálnych hydrolytických štepov škrobu na báze vysokých oligosacharidov s takmer dvadsiatimi stavebnými jednotkami, zatiaľ čo v kvetových a medovicových medoch sú prítomné prevažne oligosacharidy zložené zo štyroch až šiestich jednotiek. Prítomnosť vyšších oligosacharidov s viac ako šiestimi stavebnými jednotkami preto indikuje prídavok škrobového sirupu [9, 41].

Profil oligosacharidov poukazuje jednoznačne na botanický pôvod medu [19, 42]. Analýza obsahu fruktózy, glukózy, sacharózy, maltózy, maltulózy, kojibinózy, izomaltózy, rafinózy, erlózy, melezitózy a pomeru glukózy a fruktózy, tiež pomeru glukózy a vody sú vhodnými analytickými parametrami pre určenie botanického pôvodu medu [4, 37, 43]. Obsah maltózy, nigerózy, turanózy a maltotriózy sa ukázal ako vhodný autentifikačný marker brazílskych medov podľa geografického pôvodu [44]. Priemerný pomer fruktózy a glukózy je 1,2:1 [25]. Vysoký pomer fruktózy a glukózy je charakteristický najmä pre vresový a medovicový med, nízky pomer týchto monosacharidov obsahuje slnečnicový a rozmarínový med [37]. Pomer fruktózy a glukózy nižší ako 1 môže poukazovať na falšovanie medu prídavkom cukru, prípadne na rozmnožovanie xerotolerantných kvasiniek, ktoré využívajú fruktózu ako svoj substrát [23]. Pomer glukózy a vody je najvyšší v eukalyptovom a slnečnicovom mede. Najväčšie množstvo kojibinózy obsahuje medovicový med [37].

Falšovanie medu prikrmovaním včiel cukrom alebo sacharidovými sirupmi nie je možné zistiť na základe obsahu sacharidov, pretože ich zloženie je podobné ako v mede autentickom. Takto falšovaný med má znížený obsah aminokyselín, popola, minerálnych látok a hodnotu elektrickej vodivosti. Medzi vhodné metódy na odhalenie prikrmovania včiel patrí elektroforetické stanovenie proteínov a hodnotenie aktivity enzýmov. Prikrmovanie včiel sa prejaví najmä znížením aktivity kyslej fosfatázy na 1/6 v porovnaní s autentickým medom [5].

Odlíšenie geografického pôvodu medu je možné na základe analýzy prvkov [45, 46]. LATORRE a kol. [45] úspešne odlíšili medy galského pôvodu na základe obsahu medi, mangánu a lítia.



Tab. 3. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  pre jednotlivé typy sacharidov.Tab. 3.  $\delta^{13}\text{C}$  values of some types of sacharides.

Typ sacharidu <sup>1</sup>	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
trstinový cukor <sup>2</sup>	-11,40
včelí cukor <sup>3</sup>	-23,95
fruktóza <sup>4</sup>	-24,94
glukóza <sup>5</sup>	-25,05
sacharóza <sup>6</sup>	-23,64

1 - type of sugar, 2 - cane sugar, 3 - apian sugar, 4 - fructose, 5 - glucose, 6 - sucrose.

Odhaľovaniu prídavku vysokofruktózového sirupu do medu môže napomôcť stanovenie pomeru sodíka a draslíka. Zastúpenie draslíka v autentickom mede predstavuje 40-násobok obsahu sodíka, zatiaľčo vo vysokofruktózovom sirupe je obsah sodíka 10- až 20-násobne vyšší ako obsah draslíka [5].

Veľký pokrok v identifikácii falšovania medu sa zaznamenal pri izotopovej metóde. Ide o stanovenie pomeru stabilných izotopov uhlíka  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  vyjadreného ako hodnota  $\delta^{13}\text{C}$ , pre ktorý je rozhodujúci spôsob asimilácie vzdušného  $\text{CO}_2$  [9].

C3-rastliny, kam patrí napr. cukrová repa, obilniny, zemiaky, ryža a mnohé ďalšie, asimilujú  $\text{CO}_2$  v Calvinovom cykle [9]. Hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  C3-rastlín sa pohybuje od  $-21,96$  ‰ do  $-30,47$  ‰ [47]. C4-rastliny, kam môžeme zaradiť cukrovú trstinu a kukuricu, využívajú vo svojom metabolizme Hatch-Slackov cyklus. Pomer izotopov uhlíka sa v skupine C4 výrazne líši [9]. Ich hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  je v rozmedzí od  $-11,82$  ‰ do  $-19,00$  ‰ [41]. V tab. 3 sú uvedené hodnoty pomeru izotopov pre jednotlivé druhy sacharidov. Hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  vzoriek medu sa stanovuje metódami IRMS (isotope ratio mass spectrometry) [16], SCIRA (stable carbon isotope ratio analysis) a GC/MS-SCIRA (gas chromatography with mass spectrometry) [47]. Touto metódou je možné spoľahlivo dokázať už 7 % až 10 % prídavku invertného cukru z cukrovej trstiny, vysokofruktózového kukuričného sirupu a glukózo-vo-fruktózových sirupov (izoglukózy) na báze kukuričného škrobu, do medu. Na základe pomeru izotopov uhlíka nie je možné dokázať prítomnosť prídavných látok na báze cukrovej repy, zemiakov a obilnín [5, 9, 39].



## Záver

Falšovanie takmer vo všetkých prípadoch predstavuje pridávanie bezpečnej avšak menej hodnotnej zložky do kvalitnejšieho produktu. V skutočnosti ide o napodobenie alebo falzifikát originálneho výrobku. Autenticita potravín je dôležitým faktorom ceny potravín, nápojov a ich prídavných látok. Zámerné falšovanie potravín výrobcom, nepravdivé a zavádzajúce označovanie potraviny predstavuje vždy finančný podvod voči spotrebiteľovi [48]. Vzhľadom na to, že falšovanie medu predstavuje v súčasnosti vážny problém, v experimentálnej časti sa plánujeme zamerať na sledovanie kvality medu dostupného v obchodnej sieti SR od rôznych výrobcov, dodržanie kritérií platných v Potravinovom kódexe SR a odhaľovanie falšovania medu prídavnými látkami na báze sacharidov, prípadne zámenou druhu medu a to na základe analýzy vybraných fyzikálno-chemických parametrov, ako je obsah glukózy, fruktózy, sacharózy, redukujúcich sacharidov, vody, aminokyseliny prolínu, hydroxymetylfurfuralu, látok vo vode nerozpustných, kyslosti a hodnota elektrickej vodivosti s cieľom výberu vhodných autentifikačných parametrov.

Táto práca bola podporovaná štátnym podprogramom výskumu a vývoja „Potraviny-kvalita a bezpečnosť“ č. 2003SP70280E010280E01.

## Literatúra

1. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 981/1996-100 z 20. mája 1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti Potravinového kódexu Slovenskej republiky. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 56-141.
2. ASHURST, R. P. - DENNIS, M. J.: Food authentication. London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras : Blackie Academic & Professional, 1996. 399 s.
3. NANDA, V. - SARKAR, B. C. - SHARMA, H. K. - BAWA, A. S.: Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 2003, s. 613-619.
4. ANKLAM, E.: A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 63, 1998, s. 549-562.
5. SINGHAL, R. S. - KULKARNI, P. R. - REGE, D. V.: Honey: quality criteria. In: SINGHAL, R. S. - KULKARNI, P. R. - REGE, D. V.: Handbook of indices of food quality and authenticity. Cambridge : Woodhead Publishing, 1997, s. 358-385.
6. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 on the harmonization of the laws of the Member States relating to honey. *Official Journal of the European Communities*, 12.1.2002, L 10, s. 47-52.

7. Codex Alimentarius standard for honey. Ref. No. CL 1993/14-SH. Rím : Codex Alimentarius Commission FAO/WHO, 1993. 27 s.
8. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 10. augusta 2000 č. 2313/1/2000-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca med a výrobky z medu. In: Potravinový kódex - aktualizované znenie I. a II. časť. Bratislava : Epos, 2003, s. 113-115.
9. BOHAČENKO, I. - SUHAJ, M.: Problémy prŕkazu autenticity a falšování včelího medu. Trendy v potravinárstve, 8, 2001, č. 6, s. 7-9.
10. PARADKAR, M. M. - IRUDAYARAJ, J.: Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by RT-Raman spectroscopy. Food Chemistry, 76, 2001, s. 231-239.
11. COTTE, J. F. - CASABIANCA, H. - CHARDON, S. - LHERITIER, J. - GRENIER-LOUSTALOT, M. F.: Application of carbohydrate analysis to verify honey authenticity. Journal of Chromatography A, 1021, 2003, s. 145-155.
12. SIMPKINS, W. - HARRISON, M.: The state of the art in authenticity testing. Trends in Food Technology, 6, 1995, s. 321-328.
13. YAO, L. - JIANG, Y. - SINGANUSONG, R. - DATTA, N. - RAYMONT, K.: Phenolic acids and abscisic acid in Australian *Eucalyptus* honeys and their potential for floral authentication. Food Chemistry, 86, 2004, s. 169-177.
14. ANDRADE, P. B. - AMARAL, M. T. - ISABEL, P. - CARVALHO, J. C. M. F. - SEABRA, R. - CUNHA, A. P.: Physicochemical attributes and pollen spectrum of Portuguese heather honeys. Food Chemistry, 66, 1999, s. 503-510.
15. TERRAB, A. - DÍEZ, M. J. - HEREDIA, F. J.: Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. Food Chemistry, 79, 2002, s. 373-379.
16. MARTÍN, G. J. - MACÍAS, E. M. - SÁNCHEZ, J. S. - RIVERA, B. G.: Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology. Food Chemistry, 61, 1998, č. 3, s. 281-286.
17. PÉREZ-ARQUILLUÉ, C. - CONCHELLO, P. - ARINO, A. - JUAN, T. - HERRERA, A.: Physicochemical attributes and pollen spectrum of some unifloral Spanish honeys. Food Chemistry, 54, 1995, s. 167-172.
18. BATH, P. K. - SINGH, N.: A comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey. Food Chemistry, 67, 1999, s. 389-397.
19. CANO, C. B. - FELSNER, M. L. - MAROS, J. R. - BRUNS, R. E. - WHATANBE, H. M. - ALMEIDA-MURADIAN, L. B.: Comparison of methods for determining moisture content of citrus and eucalyptus Brazilian honeys by refractometry. Journal of Food Composition and Analysis, 14, 2001, s. 101-109.
20. HERMOSÍN, I. - CHICÓN, R. M. - CABEZUDO, M. D.: Free amino acid composition and botanical origin of honey. Food Chemistry, 83, 2003, č. 2, s. 263-268.
21. KRÁLOVSKÝ, J. - TÁBORSKÁ, S. - BUNČEKOVÁ, S.: Stanovení prolinu ve včelím medu. In: Sborník souhrnu sdělení, XXXII. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin. Praha : Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, 2001, s. 16.
22. KRAUZE, A. - ZALEWSKI, R. I.: Classification of honeys by principal component analysis on the basis of chemical and physical parameters. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 192, 1991, s. 19-23.
23. COSTA, L. S. M. - ALBUQUERQUE, M. L. S. - TRUGO, L. C. - QUINTEIRO, L. M. C. - BARTH, O. M. - RIBEIRO, M. - DE MARIA, C. A. B.: Determination of non-volatile compounds of different botanical origin Brazilian honeys. Food Chemistry, 65, 1999, s. 347-352.
24. VON DER OHE, W. - DUSTMANN, J. H. - VON DER OHE, K.: Prolin als Kriterium der Reife des Honigs. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 87, 1991, s. 717-726.
25. SUHAJ, M. - KOVÁČ, M.: Metódy identifikácie falšovania a autentifikácie potravín.

- Metodologická príručka v elektronickej forme. Bratislava : Výskumný ústav potravinársky, 1999. 227 s.
26. ANDRADE, P. - FERRERES, F. - GIL, M. I. - TOMÁS-BARBERÁN, F. A.: Determination of phenolic compounds in honeys with different origin by capillary zone electrophoresis. *Food Chemistry*, 60, 1997, s. 79-87.
  27. YAO, L. - DATTA, N. - TOMÁS-BARBERÁN, A. - FERRES, F. - MARTOS, I. - SINGANSONG, R.: Flavonoids, phenolics acids and abscisic acid in Australian and New Zealand *Leptospermum* honeys. *Food Chemistry*, 81, 2003, s. 159-168.
  28. ANDRADE, P. - FERRERES, F. - AMARAL, M. T.: Analysis of honey phenolic acids by HPLC, its application to honey botanical characterization. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 20, 1997, s. 2281-2288.
  29. JOERG, E. - SONTAG, G.: Multichannel coulometric detection coupled with liquid chromatography for determination of phenolic esters in honey. *Journal of Chromatography*, 635, 1993, s. 137-142.
  30. Manuals of food quality control. Food analysis: quality, adulteration, and tests of identity. In: FAO Food and Nutrition Paper 14/8. Rím : FAO, 1986. 326 s.
  31. GUYOT, C. - SCHEIRMAN, V. - COLLIN, S.: Floral origin markers of heather honeys: *Calluna vulgaris* and *Erica arborea*. *Food Chemistry*, 64, 1999, s. 3-11.
  32. RADOVIC, B. S. - CARERI, M. - MANGIA, A. - MUSCI, M. - GERBOLES, M. - ANKLAM, E.: Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, 72, 2001, s. 511-520.
  33. FALICO, B. - ZAPPALA, M. - ARENA, E. - VERZERA, A.: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 2004, s. 305-313.
  34. LÓPEZ, B. - LATORRE, M. J. - FERNÁNDEZ, M. I. - GARCÍA, M. A. - GARCÍA, S. - HERREIRO, C.: Chemometric classification of honeys according to their type based on quality control data. *Food Chemistry*, 55, 1996, s. 281-287.
  35. VINAS, P. - CAMPILLO, N. - HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M.: Simultaneous liquid chromatographic analysis of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and methyl anthranilate in honey. *Food Chemistry*, 44, 1992, s. 67-72.
  36. TOMKA, K.: Včelí med. *Potraviny v praxi*, 3, 1997, s. 10-13.
  37. MATEO, R. - BOSCH-REIG, F.: Sugar profiles of Spanish unifloral honeys. *Food Chemistry*, 60, 1997, s. 33-41.
  38. WHITE, J. W. - MELOY, R. W. - PROBST, J. L. - HUSER, W. F.: Detection of beet sugar adulteration of honey. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 69, 1986, s. 652-654.
  39. ABDEL-AAL, E-S. M. - ZIENA, H. M. - YOUSSEF, M. M.: Adulteration of honey with high-fructose corn syrup: detection by different methods. *Food Chemistry*, 48, 1993, s. 209-212.
  40. MOZAL, M. J. - BERNAL, J. L. - TORIBIO, L. - JIMÉNEZ, J. J. - MARTÍN, M. T.: High-performance liquid chromatographic determination of methyl anthranilate, hydroxymethylfurfural and related compounds in honey. *Journal of Chromatography A*, 917, 2001, s. 95-103.
  41. CÁCERES, A. - CÁRDENAS, S. - GALLEGO, M. - VALCÁRCEL, M.: A continuous spectrophotometric system for the discrimination/determination of monosaccharides and oligosaccharides in foods. *Analytica Chimica Acta*, 404, 2000, s. 121-129.
  42. GOODALL, I. - DENNIS, M. J. - PARKER, I. - SHARMAN, M.: Contribution of high-performance liquid chromatographic analysis of carbohydrates to authenticity testing of honey. *Journal of Chromatography A*, 706, 1995, s. 353-359.
  43. MENDES, E. - PROENÇA, E. B. - FERREIRA, I. M. P. L. V. O. - FERREIRA, M. A.: Quality evaluation of Portuguese honey. *Carbohydrate Polymers*, 37, 1998, s. 219-223.

44. DA COSTA LEITE, J. M. - TRUGO, L. C. - COSTA, L. S. M. - QUINTEIRO, L. M. C. - BARTH, O. M. - DUTRA, V. M. L. - DE MARIA, C. A. B.: Determination of oligosaccharides in Brazilian honeys of different botanical origin. *Food Chemistry*, 70, 2000, s. 93-98.
45. LATORRE, M. J. - PENA, R. - PITA, C. - BOTANA, A. - GARCÍA, S. - HERRERO, C.: Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. *Food Chemistry*, 66, 1999, s. 263-268.
46. YILMAZ, H. - YAVUZ, Ö.: Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia. *Food Chemistry*, 65, 1999, s. 475-476.
47. PADOVAN, G. J. - JONG, D. D. - RODRIGUES, L. P. - MARCHINI, J. S.: Detection of adulteration of commercial honey samples by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio. *Food Chemistry*, 82, 2003, č. 4, s. 633-636.
48. BELAJOVÁ, E.: Falšovanie potravín a jeho detekcia. *Trendy v potravinárstve*, 10, 2003, č. 6, s. 6-8.

Do redakcie došlo 3.2.2004.

#### **Methods for the detection of adulteration and for authentication of honey**

KUKUROVÁ, K. - KAROVIČOVÁ, J. - KOHAJDOVÁ, Z.: *Bull. potrav. Výsk.*, 43, 2004, p. 25-36.

**SUMMARY.** Fundamental characteristics of honey and criteria for quality evaluation of honey are presented in this article. Attention is paid to the selection of analytical parameters for identification of honey adulteration by substitution of botanical and geographical origin and by the addition of sugars, syrups and by feeding the bees. Honey authentication is oriented to pollen analysis, analysis of aminoacids, flavonoids, aromatic compounds, saccharides, isotopes and some other characteristic minority components of honey.

**KEYWORDS:** honey; authentication; adulteration; quality