

Studie se zabývala hodnocením vlivu obsahu amoniak-sulfitového karamelového barviva E150d na elektrickou vodivost a barvu medových roztoků. Bylo použito 6 modelových medů (n=6), označených jako květové a lesní. U každého vzorku byla stanovena hodnota obsahu vody, která je nezbytná pro následné měření elektrické vodivosti. K vytvořeným roztokům byly přidány koncentrace karamelového barviva na třech úrovních. Elektrická vodivost byla sledována v roztocích medů. Barva medu byla sledována jak v medech, tak medových roztocích za použití barevné stupnice a fotometru.

U sledovaných parametrů byly zjištěny statisticky nevýznamné ($p > 0,05$), významné ($p < 0,05$) i vysoce významné ($p < 0,01$) rozdíly, týkající se především barvy medu. Přítomnost karamelového barviva ovlivnila také mírně vodivost medu. Je nutné poznamenat, že hodnocení barvy medu a elektrické vodivosti nejsou dostačující k potvrzení falšování medu přidavkem amoniak-sulfitového karamelu. Je vhodné využít jiných konfirmačních metod, např. kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí.

Med je potravina přírodního původu, která obsahuje kromě jednoduchých sacharidů řadu cenných látek zastoupených v minoritním množství, jako jsou enzymy, aminokyseliny, kyseliny, vitaminy, minerální látky, barviva, antioxidanty a látky zajišťující specifické organoleptické vlastnosti. Jeho produkce i kvalita je ovlivněna mnoha vnějšími faktory (Alvarez-Suarez et al., 2009; Margaoan et al., 2021; da Silva et al., 2016; Escuredo et al., 2014; Tornuk et al., 2013; Jin et al., 2017; Habib et al., 2014; Demeter a Haščík, 2008; Brudzynski a Sjaarda, 2021). Použití medu v domácnostech se stalo tradicí. S ohledem na jedinečnost produkce patří med k častým potravinám, které jsou falšovány. Jednou z možných cest falšování je přidání karamelového barviva do květových medů a označení těchto medů jako medovicových (Pospiech a kol., 2021; Everstine et al., 2013; Moore et al., 2012; Fakhlaei et al., 2020; Hong et al., 2017; Walker et al., 2022; Phipps, 2019; Siddiqui et al., 2017; Recklies et al., 2021). Tmavší medovicové medy jsou ze stran spotřebitelů kladně hodnoceny s ohledem na zvýšený obsah minerálů a vitamínů (Ajibola et al., 2012; da Silva et al., 2016; Bogdanov, 2016; Pita-Calvo et al., 2017; Seraglio et al., 2021).

K legislativním podkladům týkajících se medu patří Codex Alimentarius Standard for Honey (2022), směrnice Rady 2001/110/ES o medu v úpravě směrnice Evropského parlamentu a Rady 2014/63/EU a vyhláška č. 76/2003 Sb (v aktuálním znění). Pro Českou republiku (ČR) je od roku 1999 vydána norma jakosti Český med. Pro analytické stanovení fyzikálně-chemických parametrů je možné aplikovat Harmonizované metody Evropské komise pro med (Bogdanov et al., 1997; International Honey Commission, 2009). Opomenuto by nemělo být nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 1169/2011 o poskytování informací o potravinách spotřebitelům. Dozor nad medem dle zákona č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích (v aktuálním znění) je prováděn Státní zemědělskou a potravinářskou inspekcí (SZPI), případně Státní veterinární správou (SVS) v rámci svých kompetencí.

Karamelová barviva jsou nejstarší a nejpoužívanější barviva v potravinách (Rahardjo et al., 2019; Altunay a Gürkan, 2019). Jsou ošetřena nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 o potravinářských přídatných látkách. Rozlišují se čtyři typy karamelových barviv: třídy I–IV, příp. E150a–d. Využívají se při výrobě pečených potravin, masných polotovarů, piva, vína, nápojů, omáček, džemů, náplní, polev a cukrovinek (nařízení č. 1333/2008; JECFA, 2011; Lee et al., 2013; Wu et al., 2015). Pro aditivní látky platí při použití množství quantum satis. Z důvodů zachování zdraví spotřebitelů jsou nastaveny maximální povolené limity ze strany Evropského úřadu pro bezpečnost potravin (EFSA) (EFSA, 2011; JECFA, 2011; Chazelas et al., 2020; Vollmuth, 2018). S ohledem na některé meziprodukty vznikající při výrobě karamelových barviv, musí být prováděny i testy dlouhodobého působení na zdraví (nařízení č. 1333/2008; JECFA, 2011; Lee et al., 2013; Vollmuth, 2018; Wu et al., 2015; Kamuf et al., 2003; IARC, 2022; NTP, 2007; Tzatzarakis et al., 2017; Morita a Uneyama, 2016; Gosciny et al., 2014). Dle odhadovaných expozic je ale prokázáno, že běžný příjem karamelových barviv nepředstavuje bezpečnostní riziko (Vollmuth, 2018; Li et al., 2013; OEHLA, 2021). Med dle směrnice 2001/110/ES patří k potravinám, do kterých není povoleno přidávat potravinářská barviva.

Cílem této práce bylo vyhodnocení výsledků a porovnání, do jaké míry byla ovlivněna elektrická vodivost a barva medových roztoků po přidavku amoniak-sulfitového karamelu. Dalším cílem bylo zhodnocení, zda je stanovení vodivosti a barvy vhodným ukazatelem pro falšování medu karamelovým barvivem.

Materiál a metodika

Použité pracovní pomůcky: laboratorní sklo (kádinky, tyčinky, odměrné baňky, odměrné válce); plastové a porcelánové pracovní pomůcky (pipety, lžičky); papírová stupnice Jack's Scale (USA). Použité přístroje: analytické laboratorní váhy ALI I60-4NM (Kern, Německo); refraktometr Abbé (Krüss, Německo); konduktometr inoLab Cond 720 (WTW, UK); fotometr pro měření barvy medu (Hanna Instruments, Rumunsko); vodní lázeň typ 1002 (GFL, Německo); ultrazvuková lázeň K-5 (Kraintek, Slovensko); Microsoft Excel (USA); Unistat for Excel (UK). Použité chemické látky a standardy: destilovaná voda připravená použitím filtračního zařízení 03 (Device Aqua Osmotic, ČR); glycerol pro kalibraci fotometru; karamel kulér potravinářské barvivo E150d (složení: amoniak-sulfitový karamel, alergen oxid siřičitý v množství vyšším než 10 mg/kg), původ Francie. Použité vzorky medů (n=6): medy dostupné na pracovišti Ústav hygieny a technologie potravin živočišného původu a gastronomie Veterinární univerzity Brno byly označeny jako květové a lesní. Medy byly skladovány v originálních obalech ve tmě při teplotě 20±2 °C.

Příprava vzorků

Stanovení obsahu vody refraktometricky

U vzorků medů byla stanovena hodnota obsahu vody vypočtená ze zjištění indexu lomu dle hodnot uvedených v International Honey Commission (2009).

Stanovení elektrické vodivosti konduktometricky

Vodivost byla stanovena v roztoku medu obsahujícího 20 % sušiny ve 100 ml (obrázek 1). Hodnoty vodivosti byly upraveny dle teploty. Vodivost se hodnotila v roztocích čistých medů i v roztocích medů obohacených amoniak-sulfitovým karamellem (obrázek 2). Koncentrace karamelu byla 1,96 g/kg (Koncentrace 1), 5,77 g/kg (Koncentrace 2) a 12,47 g/kg (Koncentrace 3).

Stanovení barvy pomocí stupnice Jack's Scale

Do plastového kelímku byl aplikován med i medové roztoky bez/s karamelovým barvivem. Barva byla posuzována dle přiložené barevné stupnice 0–130 mm Pfund (obrázek 3).

Stanovení barvy fotometricky

Do kyvet byl aplikován med, případně připravené medové roztoky bez/s karamelovým barvivem. Fotometr byl kalibrován na roztok glycerolu. Fotometr Hanna má rozsah měření 0–150 mm Pfund (obrázek 4).

Zpracování výsledků

Statistické porovnávání bylo provedeno v programu Unistat for Excel. Byl použit Shapiro-Wilkův test normality. Na základě výsledků byly dále použity testy pro analýzu rozptylu (mnohonásobná porovnávání) a neparametrické testy vícevýběrové (Kruskal-Wallisova jednofaktorová ANOVA).

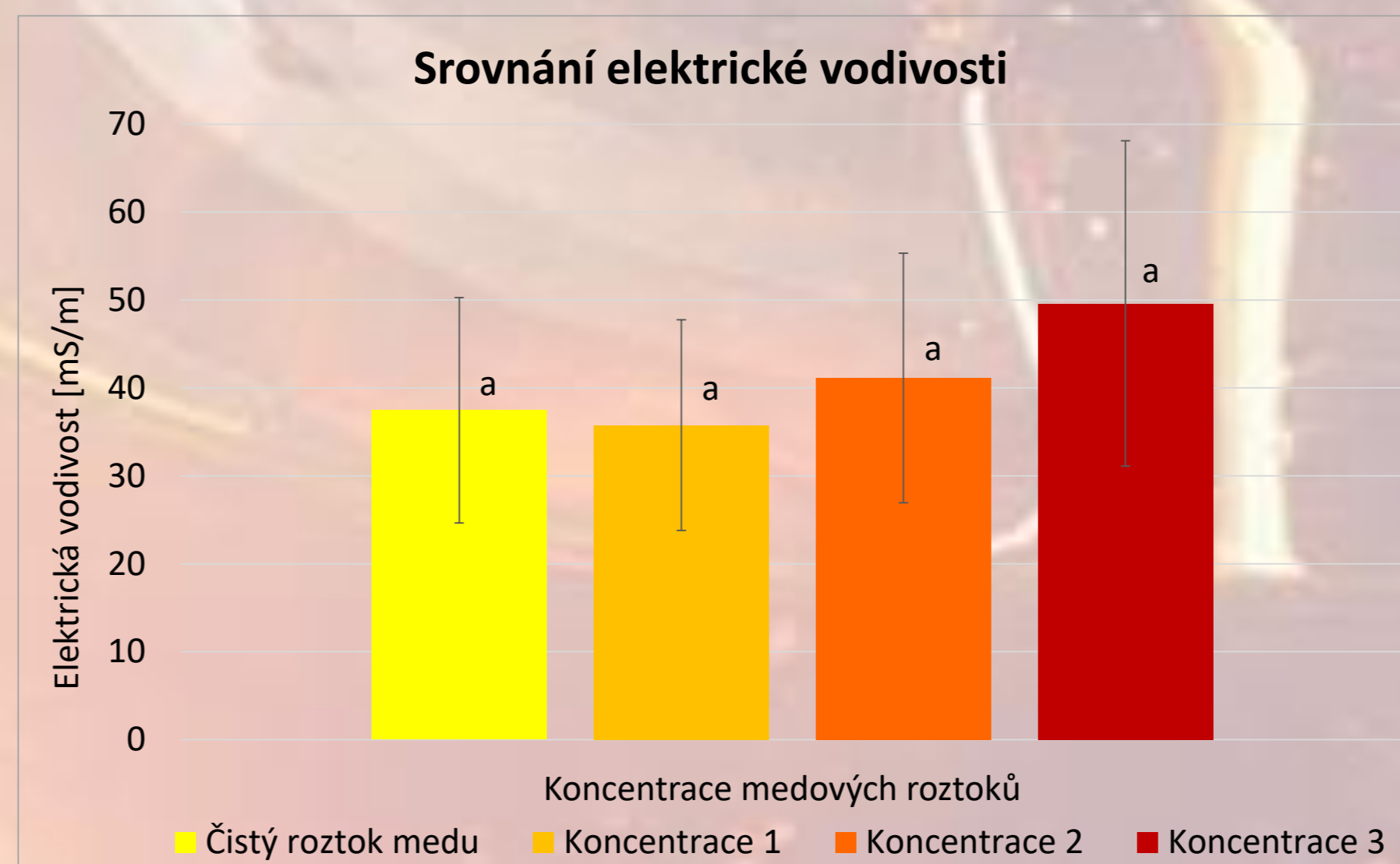
Výsledky a diskuze

Obsah vody v medech se pohyboval v rozmezí 16,4–20,2 % a hodnoty vodivosti pro čisté medové roztoky byly 27,11–57,91 mS/m. Hodnoty vodivosti roztoků medů obohacených amoniak-sulfitovým karamellem na třech koncentracích byly od 26,22 do 83,10 mS/m (data neuvedena).

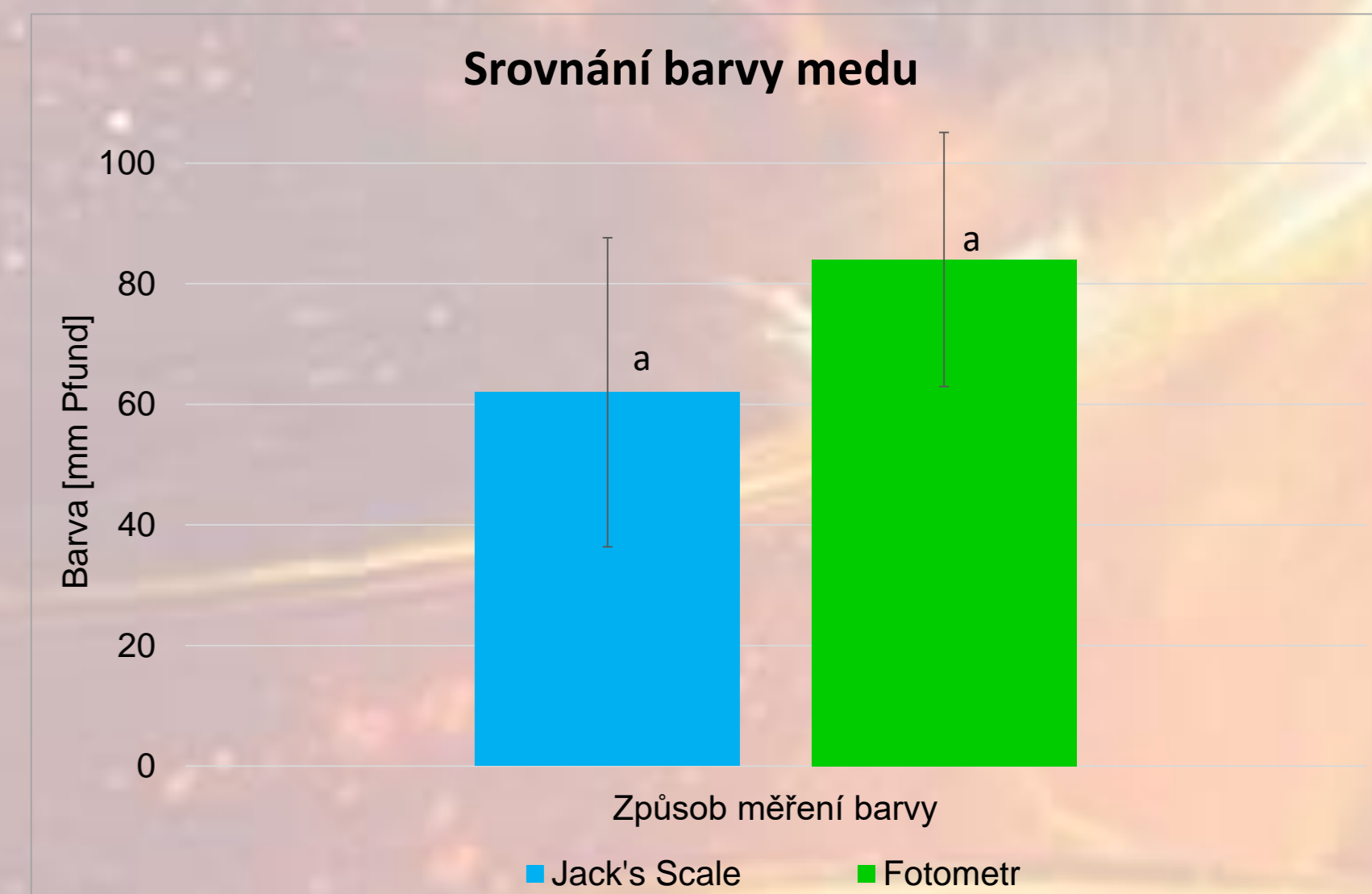
Hodnota elektrické vodivosti byla značně variabilní, ale platí trend: se vzrůstající koncentrací přidaného barviva se vodivost zvyšuje. Statistické zhodnocení ale nepotvrdilo statisticky významný rozdíl ($p > 0,05$) (Graf 1). Lze tedy předpokládat, že pro zvýšení vodivosti u květových medů na hodnotu více než 80 mS/m, by mohl být amoniak-sulfitový karamel použit. U jednoho vzorku medu, do kterého byla přidána nejvyšší koncentrace barviva, byla hodnota vodivosti již na úrovni medů medovicových. Nicméně toto množství přidaného barviva již velmi ovlivnilo barvu medu v roztoku. Otázkou je, zda by byl takto tmavý med ještě spotřebitelem kladně přijímán, zvláště pokud platí, že barva medu je v roztoku světlejší v porovnání s barvou medu. Odborné články zabývající se hodnocením elektrické vodivosti se shodují, že většina květových medů má hodnoty menší než 50 mS/m, některé se mohou blížit hodnotám mezi 60–70 mS/m, zatímco jiné mohou mít v průměru velmi nízkou vodivost okolo 8–20 mS/m. Také bylo sledováno, že medy označené jako smíšené mohou mít vodivost v rozmezí 50–80 mS/m, zatímco většina medovicových medů se pohybuje od 80 do 160 mS/m (Pauliuc et al., 2022; Addi a Bareke, 2021; Pospiech a kol., 2021; Sajid et al., 2019). Ovšem vyhláška č. 76/2003 Sb. (v aktuálním znění) nerozlišuje pojem smíšený med.

Barva medu a medových roztoků za použití měřicí stupnice Jack's Scale byla v rozpětí 3 až hodnot > 130 mm Pfundovy stupnice, zatímco měření fotometrem zaznamenalo hodnoty 24 až > 150 mm Pfundovy stupnice. Mezi těmito dvěma metodami měření byla zjištěna značná variabilita, což je ovlivněno subjektivním hodnocením dle stupnice Jack's Scale. U všech obohacených vzorků je patrné, že přidaný karamel ovlivnil barvu medového roztoku. V případě vyšších koncentrací barviva a přesázení hodnoty stupnice či měřeného spektra, nemohla být odečtena přesná číselná hodnota. Totéž platilo u vzorcích medů, které byly zkrystalizovány a nepodařilo se je před měřením rozpuštěním vyčeřit. Pro hodnocení barvy z pokusu vyplývá, že mezi použitými metodami stupnice Jack's Scale a fotometru není statisticky významný rozdíl ($p > 0,05$) (Graf 2). Ten se projevilo až při srovnání tří různých koncentrací přidaného karamelového barviva ($p < 0,05$) (Graf 4). Statisticky vysoce významný rozdíl ($p < 0,01$) byl zaznamenán mezi hodnocením barvy medů a medových roztoků (Graf 3). Med byl ve srovnání s roztoky výrazně tmavší. Ve studii Sajid et al. (2019) jsou barvy medu hodnoceny od bílé (27,95 mm Pfund), přes extra světle jantarovou (34,86 mm Pfund), světle jantarovou (50–70 mm Pfund) nebo dle Pospiecha a kol. (2021) dle botanického původu pro lipový (45,6 mm Pfund), akátový (47,4 mm Pfund), květový (49,4 mm Pfund), jetelový (50 mm Pfund), medy z ovocných stromů (59,1 mm Pfund), řepkový (73,3 mm Pfund) či medovicový (76,3 mm Pfund).

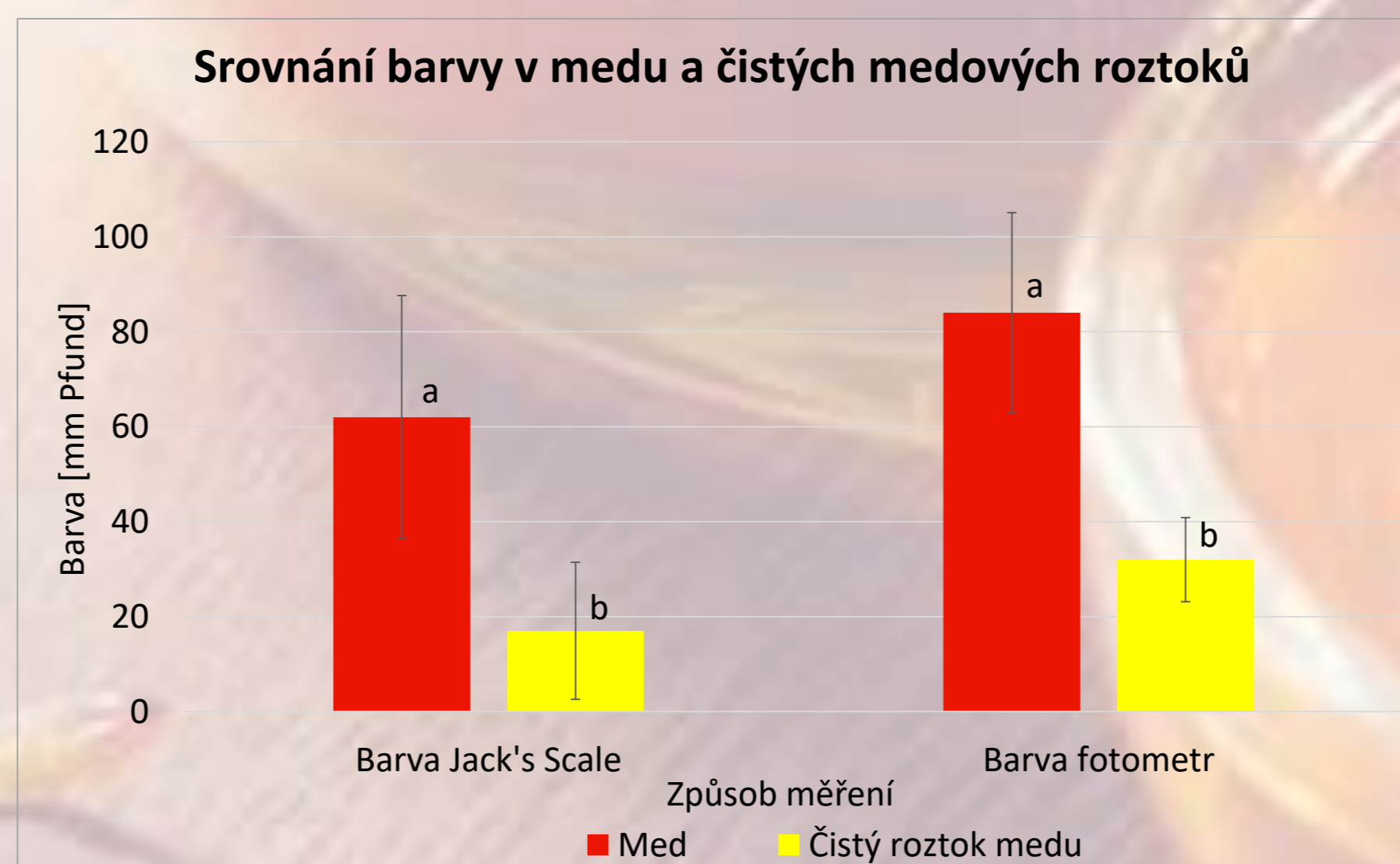
Z uvedeného je patrné, že amoniak-sulfitový karamel ovlivňuje barvu i elektrickou vodivost, a proto je jeho přidavek do medu zakázán. Stanovení vodivosti ani barvy medu není dostačující pro potvrzení odhalení použitého barviva, proto je nutné, aby byla aplikována jiná konfirmační metoda. Tou je nejčastěji kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí a stanovení látky 4-methylimidazol, jako sloučeniny vznikající při výrobě amoniak-sulfitového karamelu (Lee et al., 2013; Wu et al., 2015).



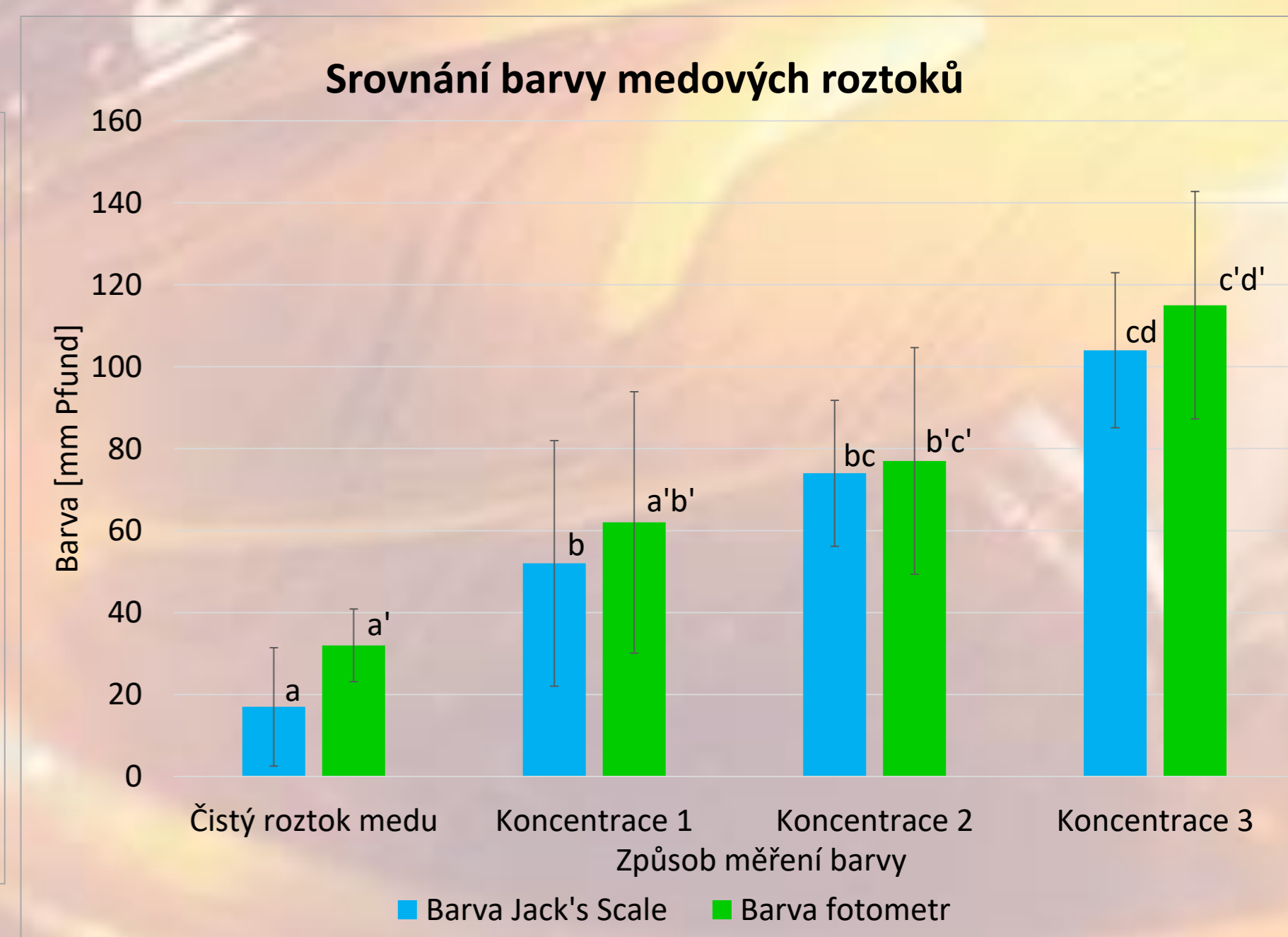
Graf 1 Srovnání elektrické vodivosti v čistých a obohacených roztocích medů amoniak-sulfitovým karamellem (průměrné hodnoty pro n=6 vzorků medu) a, stejná písmenka značí statistickou významnost na hladině $p > 0,05$ (není statisticky významné)



Graf 2 Srovnání barvy medu měřením postupů stupnicí Jack's Scale a fotometrem a, stejná písmenka značí statistickou významnost na hladině $p > 0,05$ (není statisticky významné)



Graf 3 Srovnání barvy v medu a čistých medových roztocích (měřeno dvěma postupy) ab, rozdílná písmenka značí statistickou významnost na hladině $p < 0,01$



Graf 4 Srovnání barvy v medových roztocích čistých medů a medů obohacených o amoniak-sulfitový karamel abcd, rozdílná písmenka značí statistickou významnost na hladině $p < 0,01$ nebo $p < 0,05$



Obrázek 1 Měření elektrické vodivosti medu foto: autoři



Obrázek 2 Čistý medový roztok (vlevo) a medové roztoky obohacené amoniak-sulfitovým karamellem (3 koncentrace) foto: autoři



Obrázek 3 Měření barvy medu pomocí stupnice Jack's Scale foto: autoři



Obrázek 4 Měření barvy medu pomocí fotometru foto: autoři

Z výsledků vyplývá, že přidavek amoniak-sulfitového karamelu měl větší vliv na barvu než na vodivost. Se zvyšující se koncentrací karamelu stoupala i statistická významnost. Med je cenná surovina, která je vedle dalších potravin často vybrána k falšování. Vodivost i barva medu je ale k potvrzení použití karamelového barviva nedostačující, proto je nutné volit vhodnější metodu kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí.