

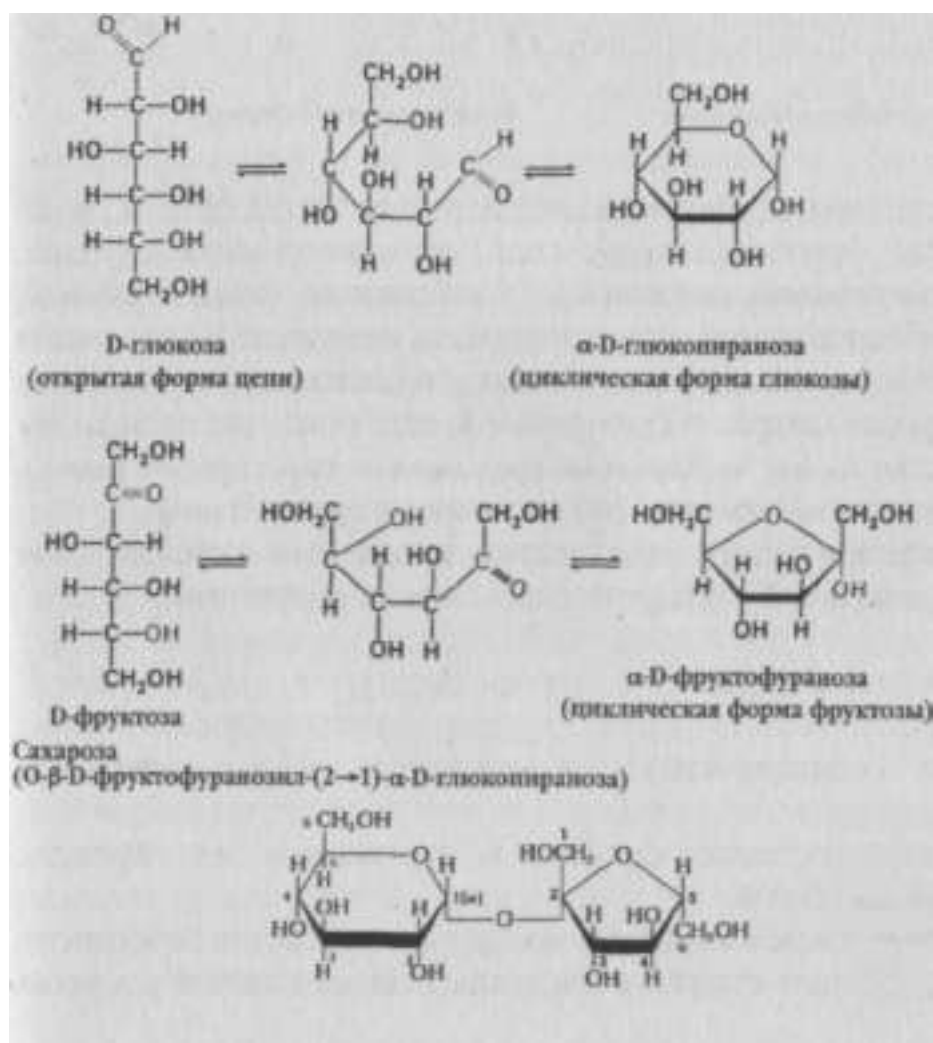
Состав меда: углеводы, вода, протеины

Углеводы (сахара, сахариды)

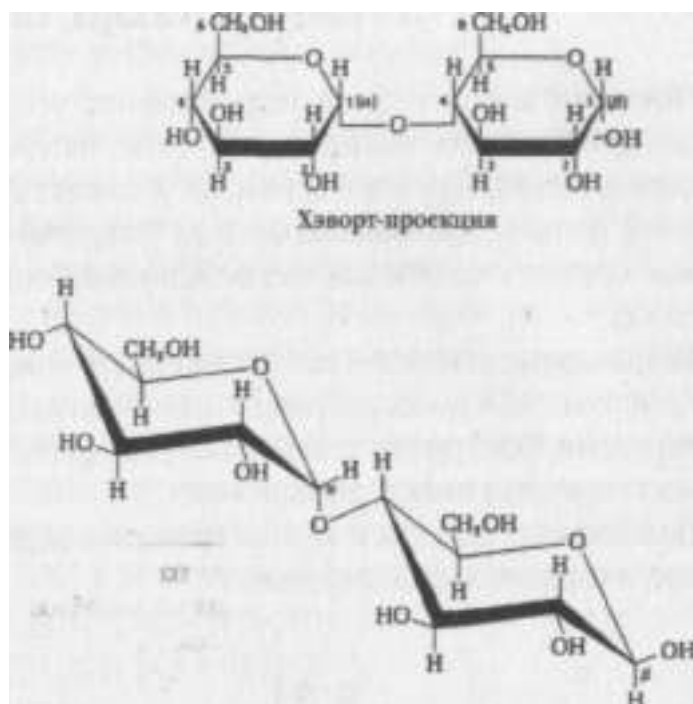
Главными компонентами меда являются углеводы. Понятие «углеводы» объединяет в себе большое количество натуральных веществ. В химической номенклатуре в эту группу натуральных веществ входят полиоксикетоны (кетозы), полиоксиальдегиды (альдозы) и более высокомолекулярные соединения. Эти полиоксисоединения подразделяют следующим образом.

Мономерные альдозы и кетозы называют моносахаридами. Димерные <2> до декамерных <10> альдозы и кетозы называют олигосахаридами. Обе группы моно- и олигосахаридов называют также сахарами, поскольку они имеют сладкий вкус.

Полимерные альдозы и кетозы называют полисахаридами. Они не сладкие, а практически безвкусные.

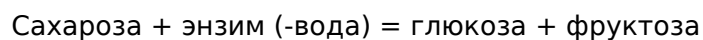


Структурные формулы важнейших Сахаров меда: глюкозы, фруктозы, сахарозы



Структурная формула мальтозы

В меде присутствуют преимущественно следующие сахара: глюкоза (виноградный сахар), фруктоза (плодовый сахар), оба являются моносахаридами, сахароза (тростниковый, свекловичный, хозяйственный сахар) и мальтоза, относящиеся к дисахаридам, а также трисахарид мелецитоза. Наряду с ними есть большое количество других моносахаридов, дисахаридов, трисахаридов и олигосахаридов. Сахара, присутствующие в меде, происходят из сырья, которое собирают пчелы. Частично они представляют также продукт взаимодействия Сахаров с выделяемыми пчелой ферментами (ферментами). Так, например, при расщеплении сахарозы выделяемым пчелой ферментом сахаразой (инвертазой) образуется смесь глюкозы и фруктозы.



Эти два сахара составляют большую часть углеводов меда. Фруктоза 33-42%, глюкоза 27-36%.

Постановление о меде в аналитике сахара учитывает результаты определения редуцирующих Сахаров и содержания предполагаемой сахарозы.

Понятие «редуцирующие сахара» обозначает группу Сахаров, которые в химической реакции оказывают восстанавливающее действие на соответствующие реагенты. Количественное соотношение глюкозы и фруктозы зависит от вида взятка, от количества выделенных пчелами ферментов и от продолжительности хранения. В меде, не подвергавшемся тепловой обработке, ферменты не утрачивают свою активность, и во время хранения образуются новые

молекулы сахара. Продолжительное действие энзимов на сахарные составляющие меда приводит наряду с другими явлениями к «расслаиванию» меда. Кристаллизовавшаяся глюкоза выпадает в осадок, а над ней собирается жидкая фруктоза. В следующей таблице приведены обнаруженные в меде углеводы.

Присутствующие в меде углеводы

Моносахариды: - глюкоза, фруктоза

Дисахариды: - сахароза, мальтоза, койбиоза, тураноза, изомальтоза, мальтулоза, трегалоза, гентиобиоза, ламинарибиоза, нигероза

Трисахариды: - мелецитоза, эрлоза, теандероза, гентоза, паноза, изопаноза, мальтотриоза, изомальтотриоза, 1-кестоза, 3-В-изомальтозилглюкоза

Олигосахариды более высокого порядка: - изомальтотетраоза, изомальтопентаноза

Наиболее известным способом определения является реакция Фелинга. Речь идет о качественном и количественном определении Сахаров и альдегидов. Комплекс меди (II) в присутствии тетраата при нагревании восстанавливается до оксида меди (I). Обнаружение предполагаемой сахарозы должно защитить потребителя от фальсификации меда за счет кормления пчел сахаром. Ко времени появления Постановления о меде существовавшие тогда методы не позволяли отличить сахарозу от подобно реагирующих Сахаров (напр. мальтозы). Сначала определялись редуцирующие сахара, затем проводился гидролиз соляной кислотой, которая расщепляла на моносахариды не только сахарозу, но и другие олигосахариды, так что определялось не содержание сахарозы, а содержание всех гидролизующихся Сахаров. Их и называли «предполагаемой сахарозой». Если определяется повышенное содержание сахарозы, то это еще не является основанием для того, чтобы забраковать мед. Нельзя исключать возможность того, что другие сахара присутствуют в более высокой концентрации, а это значит, что речь идет не о фальсификации, а о натуральном продукте. Такое бывает часто в падевых медах.

В настоящее время для определения сахара обычно используется метод HPLC (High Performance Liquid Chromatography). При этом используется жидкостная хроматографическая система, в которой сахара в растворе разделяются в хроматографической трубке, а после разделения идентифицируются с помощью детектора, определяющего индекс преломления. Другие методы определения сахаридов - это тонкослойная хроматография и бумажная хроматография. Оба метода не очень точны в количественном отношении. Определение сахаридов с помощью газовой хроматографии требует больших затрат, но дает более точные результаты, чем жидкостная хроматография высокого давления, поскольку она разделяет alpha- и (beta-сахариды). В рутинной работе этот метод обычно не используется, так как определение отдельных сахаридов требует больших затрат. Еще один существенный метод - это энзиматическое определение сахаридов, но и здесь результаты не столь точны, как при HPLC. Существует еще большое количество химических методов, названных по именам их авторов, например, Lane-Eynon, Luff Schorl, Potterat Eschmann и др. Все эти методы требуют довольно больших затрат и не гарантируют большой точности количественного определения. Содержание редуцирующих Сахаров в соответствии с Постановлением о меде должно составлять в цветочном меде не менее 65% и 60% в падевом меде. Содержание

предполагаемой сахарозы в норме не должно превышать в цветочном меде 5%, а в падевом меде 10%. Другие содержащиеся в меде сахара - это аминоксахара. Гарантированно обнаруженной в меде можно рассматривать 2-амино-2-дезоксид-D-глюкозу. Фаснеггер в своей работе приводит максимальное содержание 16,5 мг/кг, определенное газохроматографическим методом.

Вода

Содержание воды в меде должно составлять в среднем 16-19%. Постановление о меде допускает значения 21% для цветочных и падевых медов и 23% для верескового меда. Повышенная влажность часто является признаком незрелого меда. Влажность приносимого пчелам и в улей сырья составляет примерно 75%. Пчела высушивает сырье до тех пор, пока содержание воды в нем не достигнет значения, при котором мед может храниться в улье.

Пчела также потребляет очень много воды, которую она берет за пределами улья. Поэтому нужно следить за тем, чтобы источники воды рядом с пасекой не загрязнялись сточными водами, в противном случае в мед могут попадать посторонние вещества и запахи. Содержание воды оказывает большое влияние на сохранность меда. Мед с повышенным содержанием воды легче переходит в жидкое или кристаллическое состояние, а возможность его брожения выше.

В соответствии с Постановлением о меде (НВО) определение содержания воды в меде производится за счет определения индекса преломления с помощью рефрактометра. Для точности, определения рефрактометр должен быть настроен на температуру 20 °С. С помощью таблицы Чейтуэя по индексу преломления определяется содержание воды. По условиям Немецкого союза пчеловодов отечественный мед может содержать 20% воды, за исключением верескового меда, допустимая влажность которого составляет 23%. При этом имеется большая разница в методах измерения влажности. В то время как по условиям Немецкого союза пчеловодов влажность медов определяется при 20 °С по шкале Брикса, Постановление о меде требует определять влажность по методу Чейтуэя с помощью индекса преломления. Результаты определения различаются настолько, что значения влажности Немецкого союза пчеловодов оказываются на 1,5-1,7% выше, чем соответствующие значения по Чейтуэю. Это значит, что максимально допустимое значение влажности медов в стандартной банке Немецкого союза пчеловодов на 2,5-2,7% ниже, чем у медов, которые должны соответствовать требованиям Постановления о меде (исключение: вересковые меды). Можно определять влажность меда также по методу Карла Фишера, позволяющему получать очень точные результаты с помощью титрования, или методом сушки в сушильной камере или в вакууме.

Протеины

Протеины - это белковые вещества. Содержащиеся в меде протеины отчасти происходят из организма пчелы, отчасти из растений. Протеины являются важнейшими веществами жизни. Они делятся на три группы.

1. Склеропротеины, они не растворимы в воде и служат веществами опорного аппарата. Ногти и волосы относятся к этой же группе.

2. Сферопротеины, они растворимы в воде. Протеины сыворотки крови, протеины яичного белка и большинство энзимов относятся к этой группе.

3. Протеиды, состоящие из протеиновой и непротеиновой частей. Содержание протеинов в меде сильно колеблется (от 0,2 до 2%). По современным данным, больше всего протеинов содержится в вересковом меде. Его характеристика включает в себя определение протеина, в том числе с помощью проверки тиксотропии (тест Луво).

Для определения тиксотропии в пробирки диаметром 1 см с притертыми пробками помещают 10-15 см меда. Мед в закрытой пробирке, которая стоит строго вертикально, помещается на 24 часа в термокамеру с температурой 60 °С. После охлаждения меда с его поверхности осторожно удаляется пена, которая там может появиться, и пробирка переводится в горизонтальное положение. В то время как нормальный мед уже через короткое время вытекает из пробирки, вересковый мед по прошествии определенного времени не проявляет текучести.

Но и противоположный результат тоже возможен. Это значит, что есть меды, в которых от природы мало протеинов (энзимов). Бедными энзимами считаются на основании имеющихся трудов IUBS меды с акации (*Robinia pseudoacacia*), некоторых видов цитрусовых и липы (ТША). Определение протеинов происходит с помощью метода определения азота по Кьельдалю. Существуют также дифференцированные способы определения отдельных энзимов протеиновой фракции.

Энзимы

Энзимами (устаревшее название: ферменты) называют определенную группу белковых веществ (протеинов). Эти протеины служат биологическими катализаторами, т.е. делают возможным протекание определенных химических реакций внутри клеток. Процессы обмена веществ в организме основываются на действии этих катализаторов. Вещества, которые преобразуются под действием энзимов, называют субстратами. Жизнь без энзимов невозможна. Они присутствуют во всех органических веществах. Энзимы, которые можно обнаружить в меде, добавляет туда пчела. Эти энзимы, или ферменты, расщепляют все собранное сырье на усваиваемые пчелами сахарные единицы. В меде можно обнаружить следующие энзимы.

Диастаза

Диастаза (амилаза) относится к группе гидролаз. Гидролазами называют энзимы, которые расщепляют органические соединения при участии воды (гидролиз) или катализируют обратную реакцию. Диастазы могут расщеплять крахмал напрямую или через декстрины до мальтозы и глюкозы. В пчелином улье диастаза требуется для расщепления крахмала пыльцы. Диастаза может существовать в трех химических формах: альфа, бета и гамма. Амилазы или диастазы присутствуют в слюне и в пищеварительных железах человека и животных. Молекулярная масса располагается в диапазоне от 15 000 до 97 000 единиц. Температура инактивации диастазы составляет 60-100 °С. Диастаза присутствует в секрете головных желез пчелы (пчелиной слюне). Она чувствительна к температурному воздействию и является хорошим индикатором при определении степени денатурализации меда при его расфасовке. По этой причине определение активности диастазы принято Постановлением о

меде как показатель, гарантирующий потребителю получение натурального продукта, подвергнувшегося щадящей обработке. В аналитике измеряется не абсолютное содержание диастазы. Во время составления Постановления о меде это было еще невозможно. Определяется активность энзима в реакции с субстратом (раствор крахмала). Диастаза, как все энзимы, активна только в определенном диапазоне pH. При значении pH ниже 3,3 и выше 7,0 ее активность очень мала. Оптимальным для активности диастазы является показатель pH около 5.

В соответствии с Постановлением о меде диастазы не может быть меньше 8. Возможно превышение значения 40. Определение диастазы в меде происходит по методике немецкого промышленного стандарта (DIN). Активность диастазы выражается числом, являющимся отвлеченной величиной, показателем диастазы (DZ). Это количество энзима, расщепляющего определенное количество крахмала за некоторое время. Измерение относительно простое. Интенсивность окраски раствора крахмала, который образует с йодом комплекс голубоватого оттенка, измеряется фотометром. В зависимости от того, как быстро диастаза расщепляет определенное количество крахмала, изменяется интенсивность окраски. Она снова измеряется фотометром и из этих значений вычисляется показатель диастазы.

Сахараза

Понятие сахаразы, или инвертазы, обозначает группу энзимов, которые расщепляют сахарозу (тростниковый сахар) на D-глюкозу и D-фруктозу, смесь которых называется инвертным сахаром. Сахаразы, как и диастазы, относятся к гидролазам. Молекулярная масса инвертазы составляет от 210 тыс. до 270 тыс. единиц.

Сахараза более чувствительна к тепловому воздействию, чем диастаза, и уже незначительные повышения температуры могут оказывать на нее влияние. Так как перепадов температуры в торговых помещениях избежать очень трудно, то активность сахаразы в соответствии с Постановлением о меде не используется для оценки изменения качества меда в результате теплового воздействия. Активность сахаразы также ограничивается показателем pH. Как и для диастазы, он не должен быть ниже 3,2 и выше 7. Оптимальный показатель pH 6.

В соответствии с немецким пищевым стандартом для меда установлен минимальный показатель сахаразы 7. Возможно превышение значения 30. Измерение сахаразы производится по методу Хадорна. Активность сахаразы выражается показателем Хадорна. Определение показателя происходит по такому же принципу, что и определение показателя диастазы. Устанавливается, сколько сахарозы расщепляется за определенное время. Для определения показателя Хадорна определенный объем определенного раствора сахара (сахарозы) и раствор меда с определенным показателем pH нагреваются в пробирках до 40 °C. Оба раствора смешиваются, и начинается отсчет времени. Затем через определенные промежутки времени четыре раза берут одинаковые объемы и после остановки реакции раствором карбоната натрия фильтруют. Через 3 часа реакция закончена и растворы поляризуются с помощью поляриметра волнами длиной 546 нм. Из разницы поляризации рассчитывается активность сахаразы меда. Другой метод определения активности сахаразы был предложен Гонтарским. В принципе его метод похож на метод Хадорна. После окончания реакции полученные продукты не поляризуются, а определяются редуцирующие сахара по методу Иссекутца. Метод требует больших временных затрат и очень неточен, поэтому в настоящее время почти не применяется.

Обычным методом определения активности сахаразы для Немецкого союза пчеловодов является метод Зигенталера. В этом случае с помощью фотометра измеряется снижение концентрации расщепляемого са-харазой химического раствора.

Глюкозооксидаза

Глюкозооксидаза - это фермент, который преобразует глюкозу через глюконолактон в глюконовую кислоту и перекись водорода. С перекисью водорода (H_2O_2) образуется вещество, обладающее бактерицидным действием. Ему приписывают «ингибирующее действие» меда. Глюконовая кислота и перекись водорода имеют большое значение для консервации меда в улье. Оптимальным для активности глюкозооксидазы является показатель pH 6. Этот фермент чувствителен к воздействию света, поэтому рекомендуется по возможности держать мед в темноте.

Определение активности этого фермента происходит с помощью определения количества перекиси при определенных условиях. Присутствие каталазы должно быть исключено.

Точное определение глюкозооксидазы может производиться хроматографическим методом.

Другие ферменты

Другие обнаруженные в меде ферменты - это каталаза и различные фосфатазы. Каталаза относится к пероксидазам, т.е. этот фермент расщепляет перекись водорода на воду и кислород. В некоторых процессах обмена веществ за счет оксидаз образуется перекись водорода. Последняя сразу снова расщепляется каталазами. В мед каталаза попадает, вероятно, с пыльцой.

Была обнаружена кислая фосфатаза типа моноэфира фосфорной кислоты.

Литература: Хорн Х. Все о меде: производство, получение, экологическая чистота и сбыт. - М.: АСТ: Астрель, 2007.

© Гришин Михаил, 2014 г., mail@grishinmv.ru, http://www.medoviy.ru