

## Wstęp

Pszczoły żyją na kuli ziemskiej od prawie 40 milionów lat. Na wybrzeżach Jutlandii i Sambii znaleziono, na przykład, ślady miodu w bursztynie, którego wiek szacuje się na 30 mln lat. W epoce kamiennej miód miał dla człowieka duże znaczenie jako pokarm i środek leczniczy [1, 2]. Miód znaleziono w grobowcach faraonów jako jeden z elementów pochówku, a pszczoła była czczona. Zaskakujące jest to, że znaleziony miód uległ konserwacji do tego stopnia, że nadal nadawał się do spożycia. Za czasów królowej Hatszepsut, jednego z najlepszych faraonów, godłem Górnego Egiptu była pszczoła miodna [3].

Według dyrektywy Unii Europejskiej 2001/110 EC miód, to środek żywnościowy, który jest wytwarzany przez pszczoły z nektaru kwiatów lub wydzieliny z żywych części roślin, który pszczoły zbierają i przetwarzają w ulu: łączą z własnymi, specyficznymi substancjami oraz gromadzą i pozostawiają w celu dojrzewania w plastrach. Ten środek żywnościowy może być płynny, lepki lub skrzystalizowany.

Roczna produkcja miodu na świecie wynosi ok. 1,4 mln ton (FAO, 2005), co stanowi mniej niż 1% całkowitej produkcji cukru. Miód jest przede wszystkim wykorzystywany w żywieniu, medycynie i kosmetyce. Wykorzystanie miodu jest możliwe nie tylko dzięki jego walorom smakowym i odżywczym, ale przede wszystkim jest on łatwo dostępnym źródłem energii, makro- i mikroelementów oraz wykazuje aktywność antybakteryjną i przeciwutleniającą [4]. Jego cechy pozwalają zaliczyć go do żywności „minimalnie przetworzonej” – miód poza standaryzacją nie jest poddawany żadnym technologicznym procesom.

Coraz większa świadomość konsumentów oraz rozwój apiterapii sprawia, że wzrasta znaczenie miódów nektarowych odmianowych – określanych nazwą rośliny, z której pochodzą (monokwiatowe) w relacji do wielokwiatowych. Sondaże rynkowe dowodzą, że ok. 70% konsumentów w Polsce preferuje monokwiatowe miody odmianowe. Wciąż wzrasta zainteresowanie polskimi miodami odmianowymi, nie tylko w Polsce, ale także w krajach Unii Europejskiej bowiem polscy pszczelarze słyną z produkcji miódów wysokiej jakości. Niestety, miód jest również produktem fałszowanym, od dawna i stosunkowo często, dlatego bardzo ważne jest kontrolowanie jakości miódów, co jest standardem w wielu krajach świata. W Polsce nie ma wypracowanej, spójnej procedury nakładającej obowiązek kontroli na wszystkich producentów miodu.

Do identyfikacji odmianowej miódów stosowane są różne metody. Najczęściej są to badania właściwości sensorycznych miódów (smak, zapach, konsystencja, barwa). Do najstarszych i powszechnie stosowanych należy metoda pyłkowa (melisopalinologia), polegająca na mikroskopowej ocenie jakościowej i ilościowej pyłku kwiatowego zawartego w miodzie [5].

W ostatnim czasie poszukuje się komplementarnych metod analitycznych, które mogą uzupełnić mikroskopową analizę pyłkową w celu określenia geograficznego i botanicznego pochodzenia miodu. Badania będą w trzech kierunkach: (a) poszukuje się związków charakterystycznych (markerów) dla konkretnej odmiany i po-

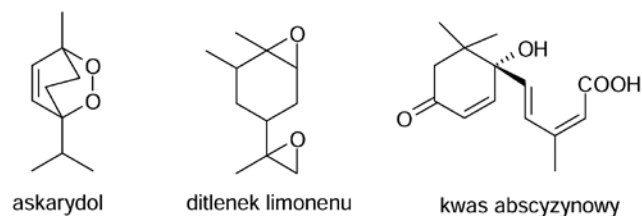
chodzenia geograficznego miodu, (b) tworzy się profile chemiczne konkretnej klasy produktów naturalnych (najczęściej flawonoidów lub kwasów fenolowych), które stanowią coś w rodzaju „odcisku palca” poszczególnych miódów odmianowych czy też (c) stosuje się techniki metabolomiczne do różnicowania odmian i definiowania miejsca pochodzenia miódów. Badania takie prowadzone są także w Opolu.

## Charakterystyczne markery odmian miódów

Zapach oraz smak miodu, to główne właściwości organoleptyczne, które są decydujące przy wyborze produktu przez konsumenta. Miody odmianowe różnią się pomiędzy sobą właściwościami sensorycznymi, za co odpowiedzialne są między innymi lotne związki organiczne. Smak i aromat miodu w głównej mierze zależy od zawartości olejków eterycznych. Ich składniki, to ponad 600 różnorodnych strukturalnie związków i tylko niektóre z nich, te o unikalnej strukturze chemicznej, mogą stanowić markery pochodzenia botanicznego i geograficznego miodu [6, 7]. Co więcej, identyfikacja konkretnych markerów jest silnie zależna od zastosowanej techniki izolacji i analizy składu tych związków. Dobrym przykładem są tu ditlenek limonenu i askarydol (Rys. 1), substancje których wysoki poziom jest charakterystyczny dla polskich miódów lipowych (dane niepublikowane). Zostały one wyizolowane z miodu poprzez ekstrakcję chlorkiem metylenu.

Substancje eteryczne zazwyczaj pochodzą z nektaru zbieranego przez pszczoły i tak jest w przypadku ditlenku limonenu i askarydolu, które otrzymano również przez ekstrakcję kwiatów lipy drobnolistnej (*Tilia cordata*) tym samym rozpuszczalnikiem.

Innym przykładem może być kwas abscyzynowy (fitohormon roślinny), którego niezwykle wysoki poziom obserwuje się w miodach wrzosowych [8]. Poziom tego związku jest jednak różny w różnych krajach. I tak, w miodach pochodzących z Nowej Zelandii poziom tego związku, choć wysoki, jest znacznie niższy niż w miodach Portugalskich czy Polskich [8 ÷ 10].



Rys. 1. Chemiczne markery miodu lipowego i wrzosowego

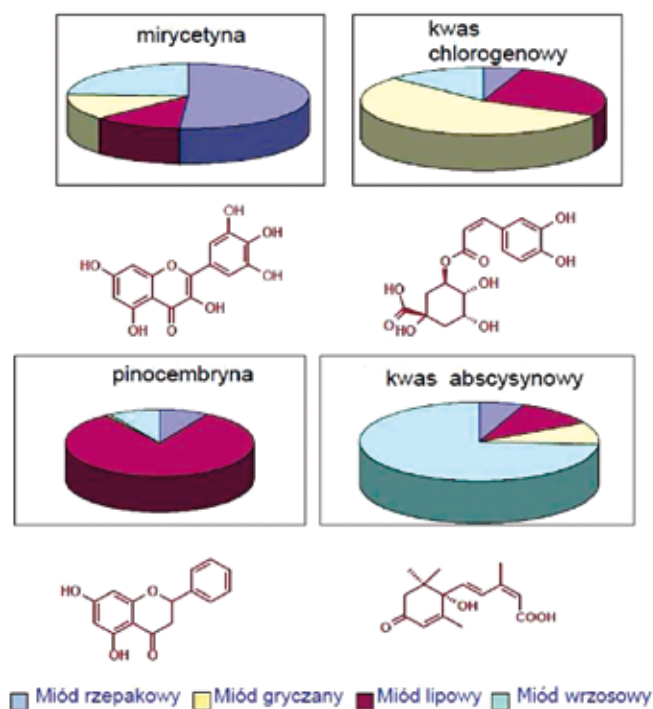
Identyfikacja indywidualnych związków o unikalnej strukturze chemicznej, które można uznać za markery konkretnych miódów odmianowych zbieranych w konkretnych krajach jest zadaniem trudnym dlatego, że zazwyczaj występują one w niskich stężeniach i nie są łatwe do analizy [11]. Znacznie lepszych wyników należy się spodziewać po konstrukcji profili chemicznych tych miódów.

## Profile chemiczne miódów odmianowych

Tworzenie profili chemicznych środków spożywczych jest stosunkowo nowym sposobem oceny ich jakości. Źródła informacji

Autor do korespondencji:  
Dr Izabela JASICKA-MISIAK, e-mail: Izabela.Jasicka@uni.opole.pl

nie stanowią w tym przypadku pojedyncze związki chemiczne, ale wzajemne relacje ilościowe w izolowanej wybraną techniką mieszanie związków. Klasyczne badania polegają na tym, że dokonuje się identyfikacji możliwie jak największej liczby substancji zawartej w badanej mieszaninie, a następnie porównuje ich zawartości w określonych odmianach miodów. Konstrukcja profili polega na powiązaniu składu izolowanych frakcji związków chemicznych z botanicznym i geograficznym pochodzeniem miodu. Przykładem mogą tu być profile chemiczne skonstruowane dla zestawu czterech substancji (myricetyna, kwas chlorogenowy, pinocembryna i kwas absycynowy) zawartych w czterech polskich miodach: rzepakowym, gryczanym, lipowym i wrzosowym (dane nieopublikowane). Na diagramach (Rys. 2) porównano relatywne stężenia tych czterech związków w badanych miodach i widać, że oznaczając ich poziom można łatwo odróżnić botaniczne pochodzenie miodów.



Rys. 2. Profile chemiczne czterech miodów polskich

Zastosowanie jako markerów związków powszechnie występujących w świecie roślin pokazało, że różnice ich względnej procentowej zawartości są dobrym sposobem konstrukcji profili metabolicznych miodów odmianowych. Konstrukcja takich profili dla próbek wielu miodów tej samej odmiany pokazuje uderzające podobieństwa i zdecydowane różnice z profilami innych odmian [8, 11].

### Metabolomika

Pomysł, aby analizować „odciski palca” konkretnych miodów znalazł rozwinięcie w badaniach metabolomicznych (w przypadku badania żywności używana jest nawet nazwa żywnościomika). Technika ta polega na systematycznej identyfikacji i oznaczeniu poziomu wszystkich metabolitów oraz ksenobiotyków obecnych w analizowanej próbce. Metabolomikę określa się niekiedy jako systematyczne badanie specyficznych markerów chemicznych [12]. W przypadku miodów jest to określony zbiór związków chemicznych, które obrazują wpływ warunków życia pszczoł i roślin oraz stanu środowiska na jakość miodów. Badania metabolomiczne pozwalają więc na zdefiniowanie botanicznego i geograficznego pochodzenia miodów.

Badania te polegają na jednoczesnej rejestracji wszystkich związków zawartych w próbkach miodów za pomocą NMR lub

technik chromatograficznych. Analiza tak wielkiej liczby danych wymaga jednak zastosowania specyficznych metod statystycznych i nie jest prosta. Użyteczność tej metody pokazały badania miodów amerykańskich [13] i włoskich [14]. Dokonane w laboratorium badania metabolomu kilku miodów odmianowych za pomocą  $^1\text{H NMR}$  pozwoliło na skonstruowanie barwnej mapy metabolitów (tzw. *heatmap*) korelującej rodzaj metabolitu z jego stężeniem w konkretnej próbce miodu [15]. Mapy takie są podobne do systemu znakowania towarów za pomocą kodu kreskowego i mogą pełnić taką samą funkcję w definiowaniu pochodzenia miodu.

### Podsumowanie

Z kontroli przeprowadzonych w ostatnich latach przez Inspekcję Handlową wynika, iż na rynku krajowym pojawiły się miody fałszowane, tworzone na bazie wysoko słodkiego syropu glukozowo-fruktozowego wytwarzanego ze skrobi [16]. Z nieoficjalnych źródeł wiadomo, iż do naszego kraju sprowadza się znaczne ilości tego produktu, chociaż na rynku krajowym oferuje się niewiele miodu z zagranicy. Istnieje zatem podejrzenie, że zdarzają się przypadki mieszania miodu rodzimej produkcji z importowanym gorszej jakości.

Dlatego też poszukiwanie nowych metod badania jakości miodów, szczególnie miodów odmianowych jest wyzwaniem, któremu może sprostać analiza chemicznego składu tych miodów.

### Podziękowanie

Autorzy dziękują Panom Pszczelarzom, Zdzisławowi Zieniewiczowi oraz Tomaszowi Strojnemu, za wprowadzenie w fascynujący świat pszczoł i ich produktów.

### Literatura

- Crane, E.: *The World History of Beekeeping and Honey Hunting*. Taylor and Francis Group, 1999.
- Wilson, B.: *The Hive: The story of Honeybee and Us*. Thomas Dunne Books, 2006.
- Buchmann, S., Reppel, B.: *Letters from the Hive: An Intimate History of Bees*. Honey and Humankind, Bantam Books, 2006.
- Bodganov, S., Jurendic, T., Sieber, R., Gallmann, P.: *Honey for nutrition and health) a review*. J. Am. Coll. Nutr. 2008, **27**, 677.
- Bogdanov, S., Lullmann, C., Mossel, B. L., D'Arcy, B. R., Russmann, H., Vorwohl, G., Oddo, L., Sabatini, A. G., Marazzan, G. L., Piro, R., Flamini, C., Morlot, M., Lheretier, J., Borneck, R., Marioleas, P., Tsigouri, A., Kerkviet, J., Ortiz, A., Ivanov, T., Vit, P.: *Honey quality and international regulatory standards: review by the International Honey Commission*. Bee World 1999, **80**, 61.
- Mani-Loh, C. E., Ndip, R. N., Clarke, A. M.: *Volatile Compounds in Honey: A Review on Their Involvement in Aroma, Botanical Origin Determination and Potential Biomedical Activities*. Int. J. Mol. Sci. 2011, **12**, 9514.
- Panseri, S., Manzo, A., Chiesa, L. M., Giorgi, A.: *Melissopolynological and Volatile Compounds Analysis of Buckwheat Honey from Different Geographical Origins and Their Role in Botanical Determination*. J. Chem. 2013, 904202.
- Jasicka-Misiak, I.; Poliwoła, A.; Dereń, M.; Kafarski, P.: *Phenolic compounds and abscisic acid as potential markers for the floral origin of two Polish unifloral honeys*. Food Chem. 2012, **131**, 1149.
- Tan, S. T., Wilkins, A. L., Holland, P. T., & McGhie, T. K. (1989): *Extractives from New Zealand unifloral honeys. 2. Degraded carotenoids and other substances from heather honey*. J. Sci. Food Agric., 1989, **37**, 1217.
- Ferreira, I. C. F. R., Aires, E., Barreira, J. C. M., & Estevinho, L. M. (2009): *Antioxidant activity of Portuguese honey samples: Different contributions of the entire honey and phenolic extract*. Food Chem., 2009, **114**, 1438.
- Kaškonienė, V., Venskutonis, P. R.: *Floral Markers in Honey of Various Botanical and Geographic Origins: A Review*. Comprehens. Rev. Food Sci. Food Saf. 2010, **9**, 620.
- Patti, G. J., Yanes, O., Siuzdak, G.: *Innovation: Metabolomics: the apogee of the omics trilogy*. Nature Rev. Mol. Cell Biol. 2012, **13**, 263.
- Wilson, M. B., Spivak, M., Hegelman, A. D., Rendahl, A., Cohen, J. D.: *Metabolomics Reveals the Origins of Antimicrobial Plant Resins Collected by Honey Bees*. PLoS ONE 2013, **8**, e77512.

14. Schievano, E., Stocchero, M., Morelato, E., Facchin, C., Mammi, S.: *An NMR-based metabolomic approach to identify the botanical origin of honey*. *Metabolomics* 2012, **8**, 679.
15. Zieliński, Ł., Deja, S., Jasicka-Misiak, I., Kafarski, P.: *Chemometrics as a Tool of Origin Determination of Polish Monofloral and Multifloral Honey*. *J. Agric. Food. Chem.*, w druku.
16. Xue, X., Wang, Q., Li, Y., Wu, L., Chen, L., Zhao, J., Liu F.: *2-Acetyl-furan-3-Glucopyranoside as a Novel Marker for the Detection of Honey Adulterated with Rice Syrup*. *J. Agric. Food Chem.* 2013, **61**, 7488.

\* Dr Izabela JASICKA-MISIAK, adiunkt w Katedrze Chemii Analitycznej i Ekologicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Studia magisterskie w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego (1990–1995) na kierunku Chemia ze specjalnością Agrobiocemia. Stopień doktora nauk chemicznych z zakresu chemii produktów naturalnych uzyskała w 2005 r. Głównym tematem jej zainteresowań naukowych jest izolacja, identyfikacja oraz badanie aktywności biologicznej substancji pochodzenia naturalnego z różnych matryc. Od kilku lat bada zawartość chemicznych markerów w miodach odmianowych.

e-mail: lzabela.jasicka@uni.opole.pl, +48 77 4527115

Prof. dr hab. inż. Paweł KAFARSKI, profesor Politechniki Wrocławskiej i Uniwersytetu Opolskiego. Pełnił i pełni wiele funkcji akademickich, spośród których szczególnie ważną była prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Jest współautorem ponad 300 publikacji, które są cytowane ponad 35900 razy w literaturze naukowej. Jego zainteresowania naukowe, to projektowanie, synteza i badanie aktywności inhibitorów wybranych enzymów o znaczeniu agrochemicznym i medycznym, zastosowanie biokatalizy w chemii organicznej oraz synteza i badania aktywności biologicznej aminofosfonianów i ich pochodnych. Spośród uzyskanych wyróżnień, najwyższą cenę medal Jana Hanusa nadany przez Czeskie Towarzystwo Chemiczne i medal Włodzimierza Trzebiatowskiego przyznany przez Senat Politechniki Wrocławskiej. Jest on szczególnie wdzięczny dwóm swoim nauczycielom, dr. Zbigniewowi Czarnuchowi (nauczyciel historii w liceum) oraz prof. Przemysławowi Mastalerzowi (mentor akademicki) za to, że ukształtowali jego sylwetkę.

e-mail: pawel.kafarski@pwr.wroc.pl, +48 71 320 36 82

## Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 316

### RYNEK

#### Wyniki finansowe Grupy Azoty za 2013 r.

Grupa Azoty zakończyła 2013 r. przychodami ze sprzedaży na poziomie 9,8 mld PLN (7,1 mld PLN w 2012 r.) przy zysku netto na poziomie 714 mln PLN (315 mln PLN w 2012 r.) i zysku na działalności operacyjnej EBIT na poziomie 703 mln PLN (372 mln PLN w 2012 r.). Powyższe wyniki finansowe w odniesieniu do roku ubiegłego uległy poprawie wskutek rozpoznania zdarzeń jednorazowych na łączną kwotę 469 mln PLN. Po wyeliminowaniu tych zdarzeń skonsolidowany zysk netto wynosi 245 mln PLN wykazując spadek w stosunku do roku ubiegłego ze względu na trudniejszą sytuację rynkową w kluczowych biznesach grupy.

Segment Chemia w 2013 r. wygenerował przychody ze sprzedaży zewnętrznej na poziomie blisko 2,4 mld PLN realizując jednocześnie marżę EBITDA na poziomie 3%. Wyższe przychody o ponad 60% nie zdołały poprawić wspomnianej marży, która w wskutek spadających cen alkoholu OXO, pigmentów oraz plastyfikatorów zanotowała spadek z poziomu 7% rok do roku. Pozytywny trend cenowy na rynku chemicznym został za to wykorzystany w sprzedaży melaminy. Za sprawą ograniczonej podaży produktu ze względu na awarie innych graczy na rynku zwłaszcza w I połowie roku udało się zrealizować wyższe ceny o blisko 23%. Pozytywny wpływ na marżę w chemii miały także spadające ceny surowców jak ilmenit i szlaka tytanowa wykorzystywanych do produkcji bieli tytanowej.

W Segmencie Tworzyw cały rok naznaczony był trudną sytuacją na rynku, w tym szczególnie kaprolaktamu. Zwiększona presja cenowa będąca efektem dokonywanych przeobrażeń na rynku (przejmowanie dominującej roli Chin w produkcji kaprolaktamu) powodowała nadpodaż produktu czego efektem są spadki cen kaprolaktamu (Pu-

ławy) i poliamidów (Tarnów) o blisko 9%. Sytuację pogarszały wciąż wysokie ceny surowców jak benzen i fenol. Dodatkowo zwiększające ceny metanolu wespół z bardzo dużą konkurencją rynkową dla produktów polioksymetyleny (Tarnoform) przyczyniły się do powstania przesłanek do utraty wartości a tym samym ujęciem odpisu aktualizującego wartość majątku POM na kwotę 46 mln PLN.

W 2013 r. łączne wydatki na inwestycje w Grupie Azoty wyniosły blisko 670 mln PLN przy zaplanowanym budżecie inwestycyjnym przekraczającym 900 mln PLN.

W ujęciu jednostkowym tarnowska Spółka za 2013 r., uwzględniając odpis aktualizujący osiągnęła zysk netto na poziomie 44 mln PLN wobec 251 mln PLN w roku ubiegłym przy przychodach na poziomie 1,8 mld PLN (2 mld PLN w 2012 r.).

Puławska Spółka osiągnęła za 2013 r. zysk netto na poziomie 305 mln PLN (487 mln PLN w 2012 r.) przy przychodach ze sprzedaży na poziomie blisko 3,8 mld PLN wobec blisko 4 mld PLN w roku ubiegłym. Policka Spółka osiągnęła za 2013 r. zysk netto na poziomie 50 mln PLN wobec 102 mln PLN w roku ubiegłym przy przychodach ze sprzedaży na poziomie blisko 2,5 mld PLN (3 mld PLN w 2012 r.).

W związku z zakończonym rokiem obrotowym Zarząd Spółki w dniu 13 marca zarekomendował wypłatę dywidendy za 2013 r. w kwocie 23,25 mln PLN, która została pozytywnie zaopiniowana przez Radę Nadzorczą i będzie przedmiotem Walnego Zgromadzenia Akcjonariuszy.

W ujęciu jednostkowym kędzierzyńska Spółka osiągnęła za 2013 r. zysk netto na poziomie 85 mln PLN wobec 116 mln PLN w roku ubiegłym przy przychodach ze sprzedaży na poziomie blisko 2,1 mld PLN (2,2 mld PLN w 2012 r.). (em)

(inf. prasowa Grupa Azoty, 21.03.2014 r.)

Dokończenie na stronie 340