

# JOURNAL OF ANIMAL SCIENCE, BIOLOGY AND BIOECONOMY

wcześniej – formerly  
Annales UMCS sectio EE Zootechnica

VOL. XXXV (4)  
CC BY–NC–ND

2017  
DOI: 10.24326/jasbbx.2017.4.2

Katedra Towaroznawstwa i Przetwórstwa Surowców Zwierzęcych  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Akademicka 13, 20-950 Lublin  
e-mail: mariusz.florek@up.lublin.pl

MONIKA KĘDZIERSKA-MATYSEK, MARIUSZ FLOREK,  
ANNA WOLANCIUK, JOANNA BARŁOWSKA

## Współzależności pomiędzy parametrami barwy w systemie CIE i zawartością składników mineralnych w miodach pszczelich

Relationship between CIE colour characteristics and mineral composition  
in bee honey

**Streszczenie.** Celem pracy było stwierdzenie ewentualnego związku pomiędzy instrumentalnymi parametrami barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  i koncentracją wybranych makro- i mikroelementów w krajowych miodach pszczelich. Materiał doświadczalny stanowiły 34 miody odmianowe (7 miodów akacjowych, 7 ze spadzi liściastej, 6 malinowych, 9 wielokwiatowych i 5 rzepakowych) pozyskane z terenu Lubelszczyzny bezpośrednio od pszczelarzy. Zbiór miodów przeprowadzono w roku 2016. Ocena miodów obejmowała oznaczenie 7 wybranych składników mineralnych (K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn i Mn) oraz instrumentalny pomiar barwy wg systemu CIE  $L^*a^*b^*$ . Wykazano ujemne korelacje dla wszystkich pierwiastków z jasnością  $L^*$  ( $-0,25 \leq r_s \leq -0,62$ ) i odcieniem  $h^\circ$  ( $-0,36 \leq r_s \leq -0,71$ ), natomiast dodatnie z udziałem barwy czerwonej  $a^*$  ( $0,40 \leq r_s \leq 0,63$ ). Wraz ze wzrostem  $L^*$  istotnie ( $p \leq 0,005$ ) zmniejszała się zawartość w miodach K ( $R^2 = 0,84$ ) i Mn ( $R^2 = 0,89$ ), jak również ogólna koncentracja składników mineralnych ( $R^2 = 0,85$ ). Taki związek obserwowano również dla odcienia  $h^\circ$  ( $0,86 \leq R^2 \leq 0,91$ ), natomiast odwrotną zależność stwierdzono w przypadku udziału barwy czerwonej  $a^*$  ( $0,96 \leq R^2 \leq 0,99$ ). Uzyskane wstępne wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania pomiaru niektórych parametrów barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  do pośredniego określania zawartości niektórych pierwiastków w miodach.

**Słowa kluczowe:** miód, makroelementy, mikroelementy, barwa

### WSTĘP

Barwa miodów jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o jego zakupie [Giemza 2004]. Różnicowanie barwy wynika z odmiany miodów pszczelich, tj. pochodzenia botanicznego [da Silva i in. 2016]. Miody rzepakowe charakteryzują się

barwą jasną (prawie białą), natomiast miody z gryki i spadziowe są bardzo ciemne [PN-88/A-77626].

Miody są doskonałym produktem żywnościowym dostarczającym do organizmu cukrów prostych, kwasów organicznych, substancji biologicznie aktywnych, bakteriostatycznych oraz łatwo przyswajalnych składników mineralnych. Zawartość składników mineralnych wyrażonych udziałem popiołu ogólnego wynosi przeciętnie 0,28%, wahając się od 0,1% w miodzie akacjowym do 0,6% w miodach spadziowym i nektarowo-spadziowym [Popek 2001]. Miody ciemne zawierają zwykle znacznie więcej składników mineralnych w porównaniu z miodami jasnymi [Majewska i Kowalska 2011].

Wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania pośrednich metod oznaczania zawartości związków mineralnych w miodach [Popek 2001, Majewska i Kowalska 2011]. Majewska [2009], analizując zawartość popiołu i przewodność elektryczną właściwą, stwierdziła ścisłą korelację pomiędzy tymi parametrami występującą zarówno w miodach jasnych, jak i ciemnych (odpowiednio  $r = 0,90$  i  $r = 0,99$ ). Praktyczne wykorzystanie metod pośrednich do oznaczenia ogólnej zawartości składników mineralnych ma również znaczenie ekonomiczne, gdyż zmniejsza czasochłonność, koszty pomiarów oraz ułatwia ich wykonanie.

Składowe barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  są zwykle wykorzystywane do oceny barwy miodów różnego pochodzenia botanicznego i ich właściwości fizykochemicznych [Bertoncelj i in. 2007, González-Miret i in. 2005]. Kuś i in. [2014], oceniając 6 odmianowych miodów z Polski, stwierdzili występowanie istotnych (ujemnych lub dodatnich) korelacji pomiędzy składowymi barwy w systemie CIE i zawartością związków fenolowych oraz wskaźnikami aktywności antyoksydacyjnej. Wielu autorów podaje, że długotrwałe przechowywanie i podgrzewanie miodów wywołuje ich ciemnienie na skutek tworzenia się barwników melanoidowych i wielokierunkowych przemian barwników [Kędziarska-Matysek i in. 2016a, b, Visquert i in. 2014, Wilczyńska 2010]. Potwierdzono również, że miody oceniane po upływie daty minimalnej trwałości charakteryzowały się istotnie ( $p \leq 0,01$ ) mniejszą jasnością  $L^*$  i mniejszym udziałem barwy żółtej  $b^*$  (odpowiednio o 31 i 52%), większym natomiast udziałem barwy czerwonej  $a^*$  (o 43%,  $p > 0,05$ ) [Kędziarska-Matysek i in. 2017].

W literaturze niewiele jest doniesień na temat zależności pomiędzy barwą i koncentracją składników mineralnych w miodach. W związku z tym podjęto badania, których celem było stwierdzenie ewentualnego związku pomiędzy instrumentalnymi parametrami barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  i koncentracją wybranych makro- i mikroelementów w krajowych miodach pszczelich.

#### MATERIAŁ I METODY

Materiał doświadczalny stanowiły 34 miody odmianowe o uznanym pochodzeniu pozyskane bezpośrednio od pszczelarzy w woj. lubelskim. Zbiór miodów przeprowadzono w roku 2016. Badaniami objęto 7 miodów akacjowych, 7 ze spadzi liściastej, 6 malinowych, 9 wielokwiatowych i 5 rzepakowych. Próbkę umieszczono w słojach szklanych i do chwili analiz przechowywano w warunkach chłodniczych (2°C) bez dostępu światła słonecznego. Ocena miodów obejmowała oznaczenie 7 wybranych składników mineralnych (K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn i Mn) oraz instrumentalny pomiar barwy wg systemu CIE  $L^*a^*b^*$ .

Oznaczenia K, Na, Ca, Mg, Fe i Zn wykonano spektrometrem firmy Varian AA240FS (Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer). Zawartość Mn oznaczono spektrometrem Varian AA240Z z piecem atomizera GTA-120 (Graphite Tube Atomizer). Próby do badań, mycie sprzętu przygotowano zgodnie z procedurą podaną w PN-EN 13804. Próby miodów naważono do gilz z dokładnością do  $\pm 0,0001$  g i zalano 6 ml 65% kwasu azotowego (SUPRAPUR). Mineralizację przeprowadzano w piecu mikrofalowym MARS 5 Xpress firmy CEM (CEM Corporation, Matthews, NC, USA). Próby do oznaczenia K, Na, Ca i Mg zawierały dodatkowo bufor korygujący Schinkela ( $10 \text{ g l}^{-1}$  CsCl +  $100 \text{ g l}^{-1}$  La). W celu sprawdzenia poprawności metody równoległe z analizowanymi próbami badano certyfikowany materiał odniesienia NCS ZC 73014 Tea.

Barwę prób miodów o temp. pokojowej (ok.  $20^{\circ}\text{C}$ ) oznaczono instrumentalnie za pomocą kolorymetru Minolta CR-310 Chroma Meter z głowicą pomiarową o średnicy 50 mm (Minolta Camera Co. Ltd., Osaka, Japonia) wg metodyki podanej przez Kędziarską-Matyssek i in. [2016b]. Wyniki pomiarów przedstawiono jako wartości trójchromatyczne w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  [CIE 2004], tj.  $L^*$  – jasność metryczna,  $a^*$  – udział barwy czerwonej,  $b^*$  – udział barwy żółtej, uwzględniając dodatkowo nasycenie ( $C^*$ ) i odcień ( $h^{\circ}$ ) barwy.

Analizę statystyczną przeprowadzono za pomocą programu Statistica 13 [Dell Inc. 2016]. Dla parametrów barwy i zawartości makro- i mikroelementów obliczono podstawowe statystyki opisowe. Obliczono korelacje porządku rang Spearmana ( $r_s$ ) pomiędzy analizowanymi pierwiastkami i parametrami barwy. Na podstawie uzyskanych wyników wybrano do szczegółowej analizy 2 pierwiastki (K i Mn) oraz sumę zawartości wszystkich analizowanych składników mineralnych i 3 parametry barwy, tj.  $L^*$ ,  $a^*$  i  $h^{\circ}$ , dla których uzyskano największe i istotne ( $p \leq 0,01$ ) wartości współczynników korelacji. Zawartość pierwiastków analizowano następnie w zależności od 4 zakresów przyjętych dla  $L^*$ ,  $a^*$  i  $h^{\circ}$ , wykorzystując do porównań rangowy test Kruskala-Wallisa i test mediany, jak również obliczono współczynnik determinacji ( $R^2$ ) dla trendu liniowego.

#### WYNIKI I OMÓWIENIE

Wyniki pomiarów barwy wg systemu CIE  $L^*a^*b^*$  przedstawiono w tabeli 1. Ogólnie oceniane miody należy scharakteryzować jako jasne ( $L^* > 50$ ) [González-Miret i in. 2005] o średniej jasności  $L^* = 60,22$  i odcieniu  $h^{\circ} = 74,1$ . Wszystkie wartości obu składowych chromatycznych przybierały wartości dodatnie, tzn. dla  $a^*$  w zakresie od 2,49 do 12,20, a dla  $b^*$  od 13,32 do 32,49.

Tabela 1. Statystyki opisowe dla parametrów barwy wg CIE ocenianych miodów  
Table 1. Descriptive statistics of colour indices according to CIE for evaluated honeys

Parametr barwy wg CIE CIE colour parameter	Średnia Mean	Odch. stand. Stand. dev.	Min.	Max.
$L^*$	60,22	10,25	42,28	76,67
$a^*$	7,16	2,75	2,49	12,20
$b^*$	25,46	3,90	13,32	32,49
$C^*$	26,60	3,79	14,72	34,12
$h^{\circ}$	74,1	6,44	61,2	84,5

Wyniki oznaczeń zawartości makro- i mikroelementów w ocenianych miodach przedstawiono w tabeli 2. Uzyskane wartości statystyk opisowych dla poszczególnych składników mineralnych wskazują na znaczne zróżnicowanie ich zawartości w analizowanych miodach. Ogólna zawartość składników mineralnych w 1 kg ocenianych miodów wynosiła 1150,91 mg, z przeciętną koncentracją K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn i Zn na poziomie odpowiednio 972,43; 71,28; 63,66; 36,33; 3,62; 2,13 i 1,55 mg/kg.

Tabela 2. Statystyki opisowe dla wybranych składników mineralnych (mg/kg) w miodach  
Table 2. Descriptive statistics of selected minerals (mg/kg) in honeys

Pierwiastki Minerals	Średnia Mean	Odchylenie przeciętne Average dev.	Mediana Median	25 percentyl 25th percentile	75 percentyl 75th percentile	Rozstęp kwartylowy Quartile range
K	972,34	450,11	977,60	450,11	1350,60	900,50
Na	71,28	33,44	51,53	46,02	66,24	20,22
Ca	63,66	17,53	57,71	50,60	72,54	21,95
Mg	36,33	12,88	32,28	23,92	46,27	22,35
Fe	3,62	2,32	2,26	2,00	3,23	1,23
Mn	2,13	1,63	1,43	0,58	3,28	2,70
Zn	1,55	0,85	1,27	0,87	2,07	1,20
Suma Total	1150,91	477,62	1129,59	625,32	1514,26	888,95

Na zmienną koncentrację makro- i mikroelementów w krajowych miodach wskazują również wyniki badań innych autorów. Wilczyńska i in. [2004], oceniając 176 miodów odmianowych z różnych rejonów Polski, uzyskali średnią zawartość żelaza na poziomie 7,65 mg/kg, tzn. dwukrotnie więcej niż w prezentowanych badaniach. Formicki i in. [2013] w miodach pozyskanych w województwie małopolskim oznaczyli zawartość Fe w zakresie od 8 do 24 mg/kg, Mg od 42 do 85 mg/kg i Zn od 1,66 do 5,97 mg/kg. Podobnie Przybyłowski i Wilczyńska [2001] podają uśrednioną zawartość Zn w miodach na poziomie 7,76 mg/kg, tzn. pięciokrotnie więcej niż w prezentowanych badaniach. Grembecka i in. [2007] oznaczyli w miodach Mg w szerokim przedziale od 6,0 do 66,1 mg w 1 kg miodu, przy średniej zawartości 18,9 mg/kg, czyli dwukrotnie mniej niż uzyskano w prezentowanych badaniach. Na bardzo dużą zmienność zawartości składników mineralnych w miodach zagranicznych wskazują także wyniki uzyskane przez Pisani i in. [2008] oraz Altun i in. [2017].

Wykazano ujemne korelacje dla wszystkich pierwiastków z takimi parametrami barwy, jak  $L^*$  i  $h^\circ$ , dodatnie natomiast z parametrem barwy czerwonej  $a^*$  (tab. 3).

Najwyższe ujemne współczynniki korelacji stwierdzono pomiędzy  $L^*$  i K oraz Mn (odpowiednio  $r_s = -0,61$  i  $r_s = -0,58$ ;  $p \leq 0,001$ ), jak również pomiędzy  $h^\circ$  i Mn ( $r_s = -0,71$ ;  $p \leq 0,001$ ) oraz K ( $r_s = -0,53$ ;  $p \leq 0,01$ ). Stwierdzono ponadto istotny i dodatni związek pomiędzy udziałem barwy czerwonej ( $a^*$ ) i koncentracją Mn oraz Fe (odpowiednio  $r_s = 0,63$  oraz  $r_s = 0,55$ ;  $p \leq 0,001$ ), jak również Zn, K i Na ( $r_s = 0,49$ ;  $p \leq 0,01$ ) oraz Mg ( $r_s = 0,46$ ;  $p \leq 0,01$ ). Nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością analizowanych pierwiastków i udziałem barwy żółtej ( $b^*$ ) lub nasyceniem barwy ( $C^*$ ) (z wyjątkiem Zn i Na). Konsekwencją ww. zależności były analogiczne korelacje uzyskane

pomiędzy sumą składników mineralnych i parametrami barwy. González-Miret i in. [2005] wykazali wcześniej wysokie ujemne i istotne ( $p < 0,05$ ) korelacje pomiędzy zawartością Mn, Fe i Zn ze wszystkimi składowymi barwy, tj.  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ , które przyjmowały wartość w zakresie od  $-0,72$  do  $-0,99$ .

Tabela 3. Korelacja porządku rang Spearmana pomiędzy składnikami mineralnymi i parametrami barwy wg CIE  
Table 3. Spearman's rank correlation coefficients between minerals and colour parameters according to CIE

Parametr barwy wg CIE CIE colour parameter	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Suma Total
$L^*$	-0,61***	-0,38*	-0,31	-0,37*	-0,37*	-0,58***	-0,25	-0,62***
$a^*$	0,49**	0,49**	0,40*	0,46**	0,55***	0,63***	0,49**	0,52**
$b^*$	0,02	0,25	-0,05	-0,01	0,16	-0,20	0,27	0,03
$C^*$	0,15	0,37*	0,06	0,12	0,30	-0,02	0,43*	0,17
$h^\circ$	-0,53**	-0,36*	-0,39*	-0,47**	-0,40*	-0,71***	-0,40*	-0,55***

\*  $p \leq 0,05$ ; \*\*  $p \leq 0,01$ ; \*\*\*  $p \leq 0,001$

Prezentowane wyniki potwierdzają występowanie jedynie ujemnej zależności pomiędzy jasnością barwy i zawartością składników mineralnych (przy różnych poziomach istotności, z wyjątkiem Ca i Zn). W przypadku składowej  $a^*$  współczynniki korelacji przyjęły wartości dodatnie, wskazując, że wraz ze wzrostem wartości  $a^*$  (przy intensywniejszej barwie czerwonej) zawartość składników mineralnych w miodach była coraz wyższa. Analizując składową  $b^*$ , nie stwierdzono istotnych współzależności.

Bettar i in. [2015] oceniali barwę i zawartość składników mineralnych w dwóch marokańskich miodach odmianowych z wilczomleczka. W przypadku K, stanowiącego 66% ogólnej ilości składników mineralnych, cytowani autorzy wykazali, że miody zawierające od 980 do 1660 mg/kg tego pierwiastka wykazywały  $L^*$  w zakresie 38,55–40,78, natomiast miody o mniejszej koncentracji K, tzn. od 380 do 540 mg/kg, były jaśniejsze, tj. zakres  $L^*$  wynosił 80,89–83,46. Jakkolwiek celem badań Bettar i in. [2015] nie było określenie współzależności pomiędzy parametrami barwy i zawartością składników mineralnych, to podane przez nich wartości oznaczeń K i pomiarów jasności wskazują na ujemny związek tych cech, a oszacowany przez autorów niniejszej pracy współczynnik korelacji prostej dla dwóch miodów odmianowych wynosił  $-0,53$  i  $-0,82$ .

Uzyskane w prezentowanych badaniach współzależności były podstawą obliczeń, których wyniki przedstawiono w tabelach od 4 do 6, uwzględniających odpowiednio zakres  $L^*$ ,  $a^*$  lub  $h^\circ$ . Wykazano, że wraz ze wzrostem jasności miodów istotnie ( $p \leq 0,01$ ) zmniejszała się w nich zawartość K ( $R^2 = 0,84$ ) i Mn ( $R^2 = 0,89$ ), jak również ogólna koncentracja składników mineralnych ( $R^2 = 0,85$ ) (tab. 4).

Podobne zależności wykazano pomiędzy odcieniem ( $h^\circ$ ) i analizowanymi składnikami mineralnymi ( $0,86 \leq R^2 \leq 0,91$ ), gdyż przy niższych wartościach  $h^\circ$  zwiększała się całkowita zawartość składników mineralnych (tab. 6). W wyższych zakresach parametru  $a^*$  oznaczono natomiast większą zawartość składników mineralnych w miodach ( $0,96 \leq R^2 \leq 0,99$ ) (tab. 5).

Tabela 4. Zawartość składników mineralnych (mg/kg) w zależności od zakresu L\*  
 Table 4. Minerals' concentration (mg/kg) depending on L\* range

Pierwiastki Minerals	Zakres L* Range of L*	n	Średnia Mean	Odchylenie przeciętne Average dev.	Mediana Median	Rozstęp kwartyłowy Quartile range	Test Kruskala- Wallisa Kruskal- -Wallis test	Test mediany Median test
Mn	40 < L* < 50	5	5,12 <sup>B</sup>	1,44	5,03	2,47	H = 14,77 p = 0,002	$\chi^2 = 13,37$ (df = 3) p = 0,004
	50 < L* < 60	11	2,66 <sup>AB</sup>	1,64	2,35	3,95		
	60 < L* < 70	10	1,09 <sup>A</sup>	0,60	1,06	1,02		
	70 < L* < 80	8	0,83 <sup>A</sup>	0,448	0,83	0,88		
K	40 < L* < 50	5	1829,05 <sup>B</sup>	401,34	1691,15	678,88	H = 13,33 p = 0,004	$\chi^2 = 7,19$ (df = 3) p = 0,066
	50 < L* < 60	11	1023,63 <sup>AB</sup>	351,16	1142,45	890,97		
	60 < L* < 70	10	737,55 <sup>A</sup>	338,01	768,96	627,26		
	70 < L* < 80	8	659,86 <sup>A</sup>	329,74	526,70	654,31		
Suma składników mineralnych Total minerals	40 < L* < 50	5	2096,38 <sup>B</sup>	500,41	1886,17	767,99	H = 13,47 p = 0,004	$\chi^2 = 9,42$ (df = 3) p = 0,024
	50 < L* < 60	11	1205,16 <sup>AB</sup>	366,05	1330,31	827,27		
	60 < L* < 70	10	903,46 <sup>A</sup>	346,18	961,38	645,60		
	70 < L* < 80	8	794,69 <sup>A</sup>	329,86	675,16	654,20		

Średnie oznaczone różnymi literami (A, B) różnią się istotnie  $p \leq 0,01$   
 Mean values marked with different letters (A, B) differ significantly at  $p < 0.01$

Tabela 5. Zawartość składników mineralnych (mg/kg) w zależności od zakresu a\*  
 Table 5. Minerals' concentration (mg/kg) depending on a\* range

Pierwiastki Minerals	Zakres a* Range of a*	n	Średnia Mean	Odchylenie przeciętne Average dev.	Mediana Median	Rozstęp kwartylowy Quartile range	Test Kruskala- -Wallisa Kruskal- -Wallis test	Test mediany Median test
Mn	5 < a*	13	0,87 <sup>A</sup>	0,58	0,69 <sup>A</sup>	0,94	H = 12,95 p = 0,005	$\chi^2 = 14,37$ (df = 3) p = 0,002
	6 < a* < 7	7	1,71 <sup>AB</sup>	0,95	1,18 <sup>AB</sup>	2,31		
	8 < a* < 9	6	2,55 <sup>AB</sup>	0,96	2,08 <sup>AB</sup>	1,57		
	a* > 10	8	4,25 <sup>B</sup>	1,93	4,97 <sup>B</sup>	3,08		
K	5 < a*	13	677,63 <sup>a</sup>	396,19	509,13	708,03	H = 7,78 p = 0,050	$\chi^2 = 2,00$ (df = 3) p = 0,572
	6 < a* < 7	7	898,86 <sup>ab</sup>	315,93	876,17	809,62		
	8 < a* < 9	6	1158,31 <sup>ab</sup>	142,73	1145,67	376,55		
	a* > 10	8	1376,05 <sup>b</sup>	626,52	1513,77	1391,23		
Suma składników mineralnych Total minerals	5 < a*	13	812,72 <sup>a</sup>	407,52	642,43	749,43	H = 9,02 p = 0,029	$\chi^2 = 5,23$ (df = 3) p = 0,155
	6 < a* < 7	7	1069,36 <sup>ab</sup>	319,12	1041,84	763,32		
	8 < a* < 9	6	1356,00 <sup>ab</sup>	157,81	1394,43	381,14		
	a* > 10	8	1617,98 <sup>b</sup>	679,05	1686,23	1419,78		

Średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie: a, b przy p < 0,05; A, B przy p < 0,01  
 Mean values marked with different letters differ significantly: a, b at p < 0.05; A, B at p < 0.01

Tabela 6. Zawartość składników mineralnych (mg/kg) w zależności od zakresu h°  
 Table 6. Minerals' concentration (mg/kg) depending on h° range

Pierwiastki Minerals	Zakres h° Range of h°	n	Średnia Mean	Odchylenie przeciętne Average dev.	Mediana Median	Rozstęp kwartyłowy Quartile range	Test Kruskala- -Wallisa Kruskal- -Wallis test	Test mediany Median test
Mn	70 < h°	9	4,48 <sup>B</sup>	1,43	4,93 <sup>b</sup>	1,57	H = 14,95 p = 0,002	$\chi^2 = 11,96$ (df = 3) p = 0,007
	71 < h° < 75	9	1,90 <sup>AB</sup>	1,03	1,54 <sup>ab</sup>	1,39		
	76 < h° < 80	10	1,11 <sup>AB</sup>	0,66	0,93 <sup>a</sup>	1,04		
	h° > 80	6	0,67 <sup>A</sup>	0,51	0,60 <sup>a</sup>	1,00		
K	70 < h°	9	1455,75 <sup>b</sup>	516,03	1590,59	489,09	H = 10,37 p = 0,016	$\chi^2 = 4,44$ (df = 3) p = 0,217
	71 < h° < 75	9	902,09 <sup>ab</sup>	290,79	941,81	461,20		
	76 < h° < 80	10	860,34 <sup>ab</sup>	357,28	924,17	729,22		
	h° > 80	6	539,26 <sup>a</sup>	312,46	401,59	761,50		
Suma składników mineralnych Total minerals	70 < h°	9	1686,36 <sup>B</sup>	568,43	1801,55	535,78	H = 10,71 p = 0,013	$\chi^2 = 5,56$ (df = 3) p = 0,135
	71 < h° < 75	9	1086,51 <sup>AB</sup>	304,02	1115,51	534,89		
	76 < h° < 80	10	1017,91 <sup>AB</sup>	373,77	1088,61	790,74		
	h° > 80	6	665,98 <sup>A</sup>	310,17	525,93	732,97		

Objaśnienia – zob. tab. 5/ Explanations – see tab. 5



Warto podkreślić, że istotne różnice w ilości składników mineralnych potwierdzono jedynie pomiędzy skrajnymi zakresami odcienia i udziału barwy czerwonej. Prezentowane wyniki w przypadku jasności wskazują, że za taką granicę można przyjąć wartość  $L^*$  w zakresie od 50 do 60. Jest to zbieżne z przyjętą w literaturze granicą klasyfikacji pomiędzy miodami jasnymi i ciemnymi, którą stanowi wartość  $L^* = 50$  [González-Miret i in. 2005]. Zdaniem Kusia i in. [2014] składowe barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  mogą być przydatne w identyfikacji i rozróżnianiu tylko niektórych odmian miodów, jak np. wrzosowych i gryczanych, nie znajdują natomiast zastosowania do miodów bardzo jasnych, jak np. rzepakowy, lipowy czy z robinii. Podobne zależności wyrażające się brakiem istotnych różnic w ogólnej zawartości składników mineralnych oraz koncentracji Mn i K w miodach o jasności  $L^*$  od 50 do 80 stwierdzono również w prezentowanych badaniach.

#### WNIOSKI

Stwierdzono istotne (ujemne i dodatnie) korelacje pomiędzy koncentracją składników mineralnych (K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn i Zn) w miodach i takimi parametrami barwy w systemie CIE, jak jasność ( $L^*$ ), udział barwy czerwonej ( $a^*$ ) i odcień ( $h^\circ$ ). Wraz z większą jasnością i odcieniem oraz mniejszym udziałem barwy czerwonej w miodach stwierdzono istotny spadek koncentracji składników mineralnych. Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania pomiaru parametrów barwy w systemie CIE  $L^*a^*b^*$  do szacowania zawartości niektórych pierwiastków w miodach. Niezbędne jest jednak prowadzenie dalszych badań uwzględniających inne odmiany miodów i składniki mineralne.

#### PIŚMIENNICTWO

- Altun S.K., Dinç H., Paksoy N., Temamogullari F.K., Savrunlu M., 2017. Analyses of Mineral Content and Heavy Metal of Honey Samples from South and East Region of Turkey by Using ICP-MS. *Int. J. Anal. Chem.*, article ID 6391454, 1–6.
- Bettar I., González-Miret M.L., Hernanz D., Marconi A., Hereida F.J., Terrab A., 2015. Characterisation of Moroccan Spurge (*Euphorbia*) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and colour. *Arab. J. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.003>.
- Dell Inc., 2016. Dell Statistica (data analysis software system), version 13.software.dell.com.
- Formicki G., Greń A., Stawarz R., Zyśk B., Gał A., 2013. Metal Content in Honey, Propolis, Wax, and Bee Pollen and Implications for Metal Pollution Monitoring. *Pol. J. Environ. Stud.* 22(1), 99–106.
- Giemza M., 2004. Badanie preferencji konsumenckich cech jakościowych miodów naturalnych. *Zesz. Nauk. Akad. Ekon. Krak.* 653, 13–27.
- González-Miret M.L., Terrab A., Hernanz D., Fernández-Recamales M.A., Hereida F.J., 2005. Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2574–2580.
- Grembecka M., Hendożko E., Szefer P., 2007. Zawartość żelaza i magnezu w wybranych gatunkach miodów pszczelich. *Bromat. Chem. Toksykol.* 40, 325–328.
- Kędzierska-Matysek M., Wolanciuk A., Florek M., Skąlecki P., Litwińczuk A., 2017. Hydroxymetylfurfural content, diastase activity and colour of multifloral honeys in relation to origin and storage time/ Zawartość hydroksymetylfurfuralu, aktywność diastazy i barwa wielokwiatowych miodów pszczelich w zależności od pochodzenia i czasu przechowywania. *J. Cent. Eur. Agr.* 18(3), 657–668.

- Kędzierska-Matysek M., Florek M., Wolanciuk A., Skąlecki P., 2016a. Effect of freezing and room temperatures storage for 18 months on quality of raw rapeseed honey (*Brassica napus*). *J. Food Sci. Tech. Mys.* 53(8), 3349–3355.
- Kędzierska-Matysek M., Florek M., Wolanciuk A., Skąlecki P., Litwińczuk A., 2016b. Characterisation of viscosity, colour, 5-hydroxymethylfurfural content and diastase activity in raw rape honey (*Brassica napus*) at different temperatures. *J. Food Sci. Tech. Mys.* 53(4), 2092–2098.
- Kuś P.M., Congiu F., Teper D., Sroka Z., Jerković I., Tuberoso C.I.G., 2014. Antioxidant activity, color characteristics, total phenol content and general HPLC fingerprints of six Polish unifloral honey types. *LWT-Food Sci. Technol.* 55, 124–130.
- Majewska E., 2009. Porównanie wybranych właściwości miódów pszczelich jasnych i ciemnych. *Nauka Przyr. Technol.* 3(4), #143.
- Majewska E., Kowalska J., 2011. Badanie korelacji pomiędzy przewodnością elektryczną i zawartością popiołu w wybranych miodach pszczelich. *Acta Agrophys.* 17(2), 369–376.
- Pisani A., Protano G., Riccobono F., 2008. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). *Food Chem.* 107(4), 1553–1560.
- PN-88/A-77626. 1988. Miód pszczeli. Alfa, Warszawa.
- Popek S., 2001. Studium identyfikacji miódów odmianowych i metodologii oceny właściwości fizykochemicznych determinujących ich jakość. *Zesz. Nauk., Monografie 147*, Wyd. Akad. Ekon. w Krakowie.
- Przybyłowski P., Wilczyńska A. 2001. Honey as an environmental marker. *Food Chem.* 74, 289–291.
- da Silva P.M., Gauche C., Gonzaga LV., Costa A.C.O., Fett R., 2016. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.* 196, 309–323.
- Visquert M., Vargas M., Escriche I., 2014. Effect of postharvest storage conditions on the colour and freshness parameters of raw honey. *Int. J. Food Sci. Technol.* 49, 181–187.
- Wilczyńska A., 2010. Zmiany barwy, aktywności antyoksydacyjnej oraz zawartości HMF w miodach pszczelich zachodzące pod wpływem ogrzewania. *Pr. Mat. Wydz. Zarz. Uniw. Gdańsk.* 2(2), 291–298.
- Wilczyńska A., Przybyłowski P., Stasiuk E., 2004. Zawartość żelaza w miodach pszczelich. *Rocz. PZH 55, supl.*, 81–84.

**Summary.** The study aim was the examination whether the correlation between colour characteristics of CIE  $L^*a^*b^*$  system and mineral composition can be established in bee honeys. The study was conducted on 34 honeys of different origin, including acacia ( $n = 7$ ), deciduous honeydew honey ( $n = 7$ ), raspberry ( $n = 6$ ), multifloral ( $n = 9$ ), and rape ( $n = 5$ ) samples, collected from apiaries located in Lublin region in 2016 season. The concentration of 7 minerals (K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn and Mn) and colour characteristics according to CIE  $L^*a^*b^*$  were determined. The negative Spearman's correlation between all minerals and lightness  $L^*$  ( $-0.25 \leq r_s \leq -0.62$ ) or hue  $h^\circ$  ( $-0.36 \leq r_s \leq -0.71$ ), but positive with redness  $a^*$  ( $0.40 \leq r_s \leq 0.63$ ) were found. With an increase of  $L^*$  significantly ( $p \leq 0.005$ ) decreasing of K and Mn concentrations ( $R^2 = 0.84$  and  $R^2 = 0.89$ , respectively), as well the total of minerals ( $R^2 = 0.85$ ) were stated. Moreover, such negative relationship was found for hue ( $h^\circ$ ) ( $0.86 \leq R^2 \leq 0.91$ ), but reverse dependence (i.e. positive) was observed for redness ( $a^*$ ) ( $0.96 \leq R^2 \leq 0.99$ ). The results of these preliminary surveys, indicate the potential use of selected characteristics of CIE  $L^*a^*b^*$  colour system for indirect determination of certain minerals in honey.

**Key words:** bee honeys, macroelements, microelements, colour

Otrzymano:/ Received: 23.10.2017  
Zaakceptowano:/ Accepted: 11.12.2017