

*Aleksandra Wilczyńska*

## ZMIANY BARWY ORAZ AKTYWNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ MIODÓW PODCZAS PRZECHOWYWANIA

Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością Akademii Morskiej w Gdyni  
Kierownik: prof. dr hab. inż. *Piotr Przybyłowski*

*Oszacowano zmiany barwy oraz aktywności antyoksydacyjnej zachodzące w miodach przechowywanych przez 1 rok w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Badania wykazały, iż w wyniku przechowywania miody znacznie ciemnieją, a ich aktywność antyoksydacyjna wzrasta.*

Hasła kluczowe: miód pszczeli, właściwości antyoksydacyjne, ogólna zawartość polifenoli, barwa, przechowywanie.

Key words: honey, antioxidant activity, total phenolics content, colour, storage.

Miód pszczeli jest jednym z najbardziej naturalnych oraz wartościowych składników ludzkiej diety. To bogate źródło naturalnych związków biologicznie czynnych wykazuje szereg właściwości profilaktycznych oraz leczniczych. Miód wykazuje wielokierunkowe oddziaływanie: działanie bakteriobójcze oraz bakteriostatyczne, leczy rany i owrzodzenia, jest zalecany ludziom starszym, dzieciom, rekonwalescentom jako czynnik wspomagający właściwe leczenie, jest źródłem łatwo przyswajalnej energii, działa przeciwwzapalnie, a także łagodzi stres (1-4).

Miód wykazuje także działanie przeciwutleniające. Za właściwości te odpowiadają niektóre enzymy (oksydaza, katalaza), witaminy (kwas askorbinowy, karotenoidy, tokoferole), a przede wszystkim związki fenolowe, kwasy fenolokwasy (m.in. kwas cynamonowy, benzoesowy, kawowy, ferulowy, galusowy, elagowy) i flawonoidy (5, 6). Na podstawie istniejącego stanu wiedzy można stwierdzić, że związki fenolowe zawarte w miodach mogą wzmacniać naturalne mechanizmy obrony przed szokiem tlenowym i chemicznym. W świetle tych faktów zalecane jest spożywanie miodu w zapobieganiu zachorowaniom na choroby sercowo-naczyniowe czy nowotwory.

Zawartość tych związków zależy od wielu czynników: pochodzenia botanicznego miodu, czynników środowiskowych i klimatycznych, a także przebiegu procesu pozyskiwania miodów (7-11). Wykazano, iż większą zawartością polifenoli oraz aktywnością antyoksydacyjną charakteryzują się miody ciemne – gryczane, wrzosowe oraz spadziowe. Spośród czynników zależnych od człowieka największy wpływ na jakość i skład chemiczny miodów, mają procesy ogrzewania oraz przechowywanie. Wykazano, iż podczas przechowywania dochodzi do wielu zmian fizykochemicznych: miody ciemnieją, zmienia się skład cukrowców, maleje aktywność enzymów, wzrasta zawartość HMF (12-14). Obecny stan wiedzy nie pozwala określić, jak przechowywanie wpływa na aktywność antyoksydacyjną miodów pszczelich. Stąd celem niniejszego opracowania było zbadanie wpływu

przechowywania na aktywność antyoksydacyjną miodów pszczelich. Dodatkowo oznaczono zmiany parametrów barwy zachodzące w wyniku przechowywania. Barwa jest znaczącym wyróżnikiem jakościowym miodów, wpływa na akceptację konsumentką, którzy preferują miody jasne, a przez to i na cenę miodów.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 39 próbek miodów różnych odmian: akacje NA (4), lipowe NL (4), gryczane NG (4), rzepakowe NR (5), rzepakowo-mniszkowe NR-Mn (2), mniszkowe NMn (2), wielokwiatowe NKw (11), wrzosowe NW (2), nektarowo-spadziowe NS (1), spadziowe ze spadzi iglastej SI (4), pochodzących ze zbiorów w 2009 r., pozyskanych bezpośrednio od pszczelarzy. Próbkę przechowywano przez 12 miesięcy w temp. pokojowej, bez dostępu światła (zalecane warunki przechowywania). W miodach świeżych, jak i po roku przechowywania, oznaczono parametry barwy L, a\*, b\* oraz aktywność antyoksydacyjną i ogólną liczbę polifenoli.

Parametry barwy L\*, a\*, b\* oznaczono w systemie międzynarodowym CIE za pomocą kolorymetru Konica-Minolta CR 400.

Potencjał antyoksydacyjny badanych próbek oznaczono jako całkowitą zawartość polifenoli (TP), za pomocą metody z zastosowaniem odczynnika *Folin-Ciocalteu* 1 g miodu rozpuszczano w wodzie destylowanej (10cm<sup>3</sup>), 0,5 cm<sup>3</sup> tego roztworu mieszano z 2,5 cm<sup>3</sup> odczynnika F-C (0,2N) i 2 cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (75g/l). Próbkę inkubowano w temp. 25<sup>0</sup>C bez dostępu światła. Po upływie 120 minut mierzono absorbancję przy długości fali 760nm. Wyniki pomiaru przedstawiono się jako ilość równoważników kwasu gallusowego (mgGAE/100g).

Aktywność antyutleniającą (AA) oznaczono też za pomocą DPPH. 2 g miodu rozpuszczano w wodzie destylowanej (10cm<sup>3</sup>), 0,5 cm<sup>3</sup> tego roztworu mieszano się z 1,5 cm<sup>3</sup> roztworu DPPH w metanolu (0,1mM). Próbkę inkubowano w temp. 25<sup>0</sup>C bez dostępu światła. Po upływie 60 minut mierzono absorbancję przy długości fali 517 nm wobec metanolu jako próby zerowej. Próbką kontrolną była mieszanina roztworu DPPH z wodą destylowaną. Wyniki oznaczeń AA podano jako % inhibicji wolnych rodników.

W celu określenia wpływu przechowywania na aktywność antyoksydacyjną i barwę miodów zastosowano analizę wariancji jednoczynnikowej ANOVA (Statistica 6.0).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki przeprowadzonych analiz zaprezentowano w tabeli I. Wartość parametru L\* (jasność) miodów świeżych wahała się w granicach od około 20 dla miodów spadziowych do prawie 70 dla miodów rzepakowo-mniszkowy

Tabela 1. Aktywność antyoksydacyjna i parametry barwy miodów świeżych i przechowywanych

Table 1. Antioxidant activity and colour parameters of fresh and stored honeys

Nr próbki	Odmiana	Miody świeże					Miody przechowywane				
		L*	a*	b*	AA <sub>DPPH</sub> [%]	TP [GAE/100g]	L*	a*	b*	AA <sub>DPPH</sub> [%]	TP [GAE/100g]
1	NR	61,67	-1,68	11,38	43,91	33,42	30,39	0,26	13,1	62,78	56,6
2	NR-Mn	69,65	-1,22	12,73	39,45	32,33	27,29	1,6	8,71	39,06	53,5
3	NR-Mn	66,14	-1,12	15,09	56,24	37,42	35,91	1,19	21,67	63,07	53,9
4	NL	19,03	6,82	-3,26	63,48	47,14	32,63	1,77	19,72	65,20	60,9
5	NA	66,34	11,05	-5,42	25,58	40,55	37,28	0,29	21,44	36,51	52,1
6	SI	16,93	9,73	-4,2	83,51	64,59	24,96	7,17	9,61	77,27	98,1
7	NG	20,2	10,42	-0,59	68,88	110,4	25,86	3,84	8,63	49,29	166,1
8	NKw	21,97	5,08	1,5	42,53	45,98	29,03	0,98	12,89	69,18	62,9
9	NR	54,39	-0,04	9,77	43,14	35,87	39,27	-0,23	11,08	54,69	46,8
10	NMn	37,46	1,31	16,32	48,23	45,44	29,67	1,37	14,21	65,34	79,8
11	SI	21,19	8,31	-3,63	79,51	71,88	22,16	2,12	4,81	71,16	110,5
12	NG	19,1	9,32	-4,14	56,39	87,28	22,22	2,15	4,44	67,05	134,2
13	NKw	17,01	10,21	-5,04	71,03	53,05	38,04	0,99	22,27	71,31	65,9
14	NA	57,66	10,22	-5,35	35,90	32,54	43,56	-1,05	24,88	48,44	48,4
15	NR	42,58	1,42	8,69	55,16	41,17	28,75	0,86	9,43	62,78	57,9
16	NW	19,72	8,05	-0,27	100,00	109,53	23,05	2,93	5,29	85,80	175,6
17	SI	17,28	9,81	-4,65	73,33	67,13	22,73	3,5	5,11	73,72	113,8
18	NMn	55,74	-0,65	21,22	46,03	63,02	33,09	-0,08	13,87	69,74	91,7
19	NA	51,68	7,32	-2,04	27,14	39,99	40,28	-1,48	16,14	46,02	51,1
20	NKw	35,24	3,26	5,89	43,97	45,25	34,29	0,54	17,62	53,98	68,9

Tabela I. (dok.)

Nr próbki	Odmiana	Miody świeże					Miody przechowywane				
		L*	a*	b*	AA <sub>DPPH</sub> [%]	TP [GAE/100g]	L*	a*	b*	AA <sub>DPPH</sub> [%]	TP [GAE/100g]
21	SI	24,74	6,79	-2,31	72,54	58,24	21,84	1,06	3,83	73,01	98,6
22	NKw	70,25	-1,03	10,46	40,95	37,05	31,22	0,53	12,4	55,40	47,7
23	NKw	23,98	4,55	-1,38	48,73	43,11	31,19	1,4	14,03	80,26	91,4
24	NS	32,23	3,68	5,49	23,81	71,84	27,96	1,35	9,45	59,09	85,8
25	NW	29,04	9,33	7,28	100,00	189,52	22,91	5,38	5,15	85,80	217,6
26	NKw	65,8	-1,55	12,71	56,83	44,93	38,94	0,2	11,82	67,19	59,5
27	NR	65,79	-0,95	12,81	59,25	27,84	38,13	-0,14	17,15	70,74	51,5
28	NKw	37,43	0,9	14,84	78,47	44,23	25,47	2,6	11,73	82,24	81,1
29	NL	27,53	2,74	4,43	65,66	45,46	33,78	0,17	14,45	57,81	44,1
30	NG	24,46	4,01	-0,97	100,00	180,07	21,65	1,56	3,69	85,80	319,6
31	NKw	74,26	-1,07	8,54	39,15	17,57	43,09	-0,33	8,78	40,34	45,4
32	NKw	46,07	1,23	1,89	46,89	43,98	35,2	-1,31	18,1	76,85	70,1
33	NKw	39,08	2,07	1,87	42,34	45,67	28,02	0,61	11,67	57,67	90,5
34	NKw	45,67	-1,09	3,45	46,09	54,23	30,83	0,91	16,82	58,52	67,2
35	NL	43,12	-1,98	12,70	51,97	38,06	36,89	-0,21	13,24	80,26	57,7
36	SI	26,45	1,89	9,09	37,93	53,94	21,83	0,44	3,22	59,09	112
37	NR	67,89	1,78	7,67	60,59	33,98	34,04	3,45	22,33	78,69	56,4
38	NA	64,15	12,89	-2,78	36,70	29,74	40,48	-1,16	22,37	57,81	61
39	NL	35,89	1,76	6,56	33,5	67,89	31,72	-0,07	11,98	34,38	85,8

Źródło: opracowanie własne

Generalnie można powiedzieć, iż dla miodach powszechnie uznawanych za jasne (rzepakowe, akacjowe, mniszkowe), wartość tego parametru była większa niż 50, natomiast dla miodów powszechnie uznawanych za ciemne (gryczane, wrzosowe, spadziowe), wartość tego parametru z reguły nie przekraczała 30. Stwierdzono, iż w wyniku przechowywania większość badanych próbek miodów znacznie pociemniała, wartość parametru  $L^*$  w żadnej nie przekraczała 45. W 8. próbkach (nr 6 – 8, 12, 13, 16, 17, i 23), początkowo najciemniejszych ( $L^*$  ok. 20), stwierdzono nieznaczne rozjaśnienie barwy.

Trudno natomiast jednoznacznie określić trendy zmian jakie zaszły w pozostałych parametrach barwy. Wydaje się, że we wszystkich prawie próbkach (poza próbkami nr 2, 10, 18, 25, 26, 28, 36) wzrosła wartość parametru  $b^*$ , co oznacza, że barwa stała się bardziej żółta. Z kolei wartość parametru  $a^*$  (czerwoność) po roku przechowywania w 27 próbkach się zmniejszyła, natomiast w 12 wzrosła. Zmiany wszystkich parametrów barwy były statystycznie istotne, wartości statystyki  $F$  wyniosły odpowiednio: dla  $L^*$   $F_{3,92}=4,90$ ,  $p=0,029$ , dla  $a^*$   $F_{3,92}=12,78$ ,  $p=0,0006$ , dla  $b^*$   $F_{3,92}=29,45$ ,  $p=0,00$ .

Ogólna zawartość polifenoli w miodach świeżych wahała się w granicach od około 34 do prawie 200 mg GAE/100g miodu. Największą ogólną zawartością polifenoli charakteryzowały się miody gryczane i wrzosowe, najniższą zaś miody rzepakowe, rzepakowo-mniszkowe i akacjowe. Wyniki te potwierdzają zależność stwierdzoną wcześniej przez innych badaczy, a mianowicie że miody jasne zawierają znacznie mniej polifenoli, niż miody ciemne (9-11). Podczas przechowywania ogólna ilość polifenoli znacznie wzrosła we wszystkich analizowanych próbkach, co potwierdziła analiza statystyczna ( $F_{3,92}=8,14$ ,  $p=0,005$ ).

Badania aktywności przeciwutleniającej wykazały, iż największą skutecznością zmiatania wolnych rodników charakteryzowały się miody wrzosowe, w których skuteczność ta sięgała 100%. Aktywnością antyoksydacyjną przekraczającą 60% charakteryzowały się wszystkie próbki miodów lipowych i spadziowych, najmniejszą zaś aktywność przeciwutleniającą, mierzoną przy pomocy DPPH wykazywały miody akacjowe, rzepakowe i mniszkowe oraz miód nektarowo-spadziowy. Podobne wyniki uzyskali inni badacze (9, 10). W większości próbek miodów aktywność antyoksydacyjna wzrosła podczas przechowywania, wyjątkiem są miody wrzosowe, w których aktywność ta nieco się zmniejszyła, ale i tak pozostała na najwyższym poziomie w porównaniu do próbek innych odmian. Podobnie jak w przypadku innych parametrów, zmiany te były statystycznie istotne ( $F_{3,92}=5,26$ ,  $p=0,02$ ). Przyczyną powyższych zmian są najprawdopodobniej produkty reakcji nieenzymatycznego brunatnienia. Produkty te mogą wykazywać znaczną aktywność antyoksydacyjną (12). Powodują one ciemnienie miodów, a jednocześnie kompensują straty naturalnych składników o działaniu przeciwutleniającym, powstające w miodach podczas przechowywania.

## WNIOSKI

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu przechowywania na barwę i aktywność antyoksydacyjną miodów pszczelich. Wykazano, iż podczas przechowywania miody ciemnieją, jednocześnie wzrasta ich aktywność antyoksydacyjna i ogólna liczba polifenoli. Zmiany te mogą negatywnie wpływać na akceptację konsumencką.

A. Wilczyńska

## CHANGES IN COLOUR AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF STORED HONEYS

## Summary

Changes in colour and antioxidant activity were studied in honeys stored at room temperature for a year. The results showed that during storage honey becomes darker, while antioxidant activity and total phenolic content increases significantly. These changes can influence consumer's approval.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Molan P.C.*: The antibacterial activity of honey: The nature of the antibacterial activity. *Bee World*, 1992; 73(1): 5-28. – 2. *Molan P.C.*: The antibacterial activity of honey: Variation in the potency of the antibacterial activity. *Bee World*, 1992; 73(2): 59-76. – 3. *Taomina P.J., Niemira B.A., Beuchat L.R.*: Inhibitory activity of honey against foodborne pathogens as influenced by the presence of hydrogen peroxide and level of antioxidant power. *Int. J. Food Microbiol.*, 2001; 69: 217-225. – 4. *Bogdanow S.*: Nature and origin of the antibacterial substances in honey. *Lebens.-Wiss. U.-Technol.*, 1997; 30: 748-753. – 5. *Frankel S., Robinson G.E., Berenbaum M.R.*: Antioxidant capacity and correlated characteristic of 14 unifloral honeys. *J. Apicultural Res.*, 1998; 37: 1, 27-31 – 6. *Chen L., Mehta A., Berenbaum M., Zangerl A.R., Engeseth N.J.*: Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning in fruit homogenates. *J. Agric. Food Chem.*, 2000; 48: 4997-5000 – 7. *Gheldof N., Wang X.H., Engeseth N.J.*: Identification and quantification of antioxidant components of honeys from various floral sources. *J. Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 5870-5877 – 8. *Turkmen N., Sari F., Poyrazoglu E.S., Velioglu S.*: Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chem.*, 2006; 95: 653-657 — 9. *Aljadi A.M., Kamaruddin M.Y.*: Evaluation of the phenolics contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys. *Food Chem.*, 2004; 85: 513-518 – 10. *Al-Mamary M., Al-Meeri A., Al-Habori M.*: Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutr. Res.*, 2002; 22: 1041-1047.
11. *Vela L., de Lorenzo C, Pérez R.A.*: Antioxidant capacity of Spanish honeys and its correlation with polyphenol content and other physicochemical properties. *J. of Sc. Food Agric.*, 2007; 87: 1069-1075 – 12. *Brudzynski K., Kim L.*: Storage –induced changes in active components of honey de-regulate its antibacterial activity. *Food Chem.*, 2011; 126: 1153-1163 – 13. *Krauze A., Krauze J.*: Changes in chemical composition of stored honeydew honeys. *Acta Aliment. Pol.*, 1991; 2: 119-126 – 14. *Pereyra Gonzales A., Burin L., Pilar Buera M.*: Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food Res. Int.*, 1999; 32: 185-191.

Adres: 81-225 Gdynia, ul. Morska 81-87.