

MAGDALENA GODLEWSKA¹, RENATA ŚWISŁOCKA^{1,2}

¹*Państwowa Wyższa Szkoła Informatyki i Przedsiębiorczości
Instytut Technologii Żywności i Gastronomii
Akademicka 14, 18-400 Łomża*

²*Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
ul. Zamenhofa 29, 15-435 Białystok
E-mail: mgodlewska@izz.waw.pl
 rswislocka@pwsip.edu.pl*

FIZYKOCHEMICZNE I PRZECIWDROBNOUSTROJOWE WŁAŚCIWOŚCI MIODÓW Z REJONU PODLASIA*

WSTĘP

Ze względu na rozwój różnego rodzaju chorób cywilizacyjnych, wzrost produkcji żywności przetworzonej i sztucznych suplementów diety, zaobserwowano zainteresowanie produktami naturalnymi, które poza walorami smakowymi, w sposób kompleksowy działają odżywczo i regenerująco na organizm człowieka. Do takich produktów bez wątpienia można zaliczyć naturalny miód pszczele. Wszzechstronne właściwości i zastosowanie miodu doceniano już w starożytności. Dziś wiemy, że surowiec ten, poza dostarczaniem łatwo dostępnej energii, jest także doskonałym źródłem naturalnych anty-

oksydantów i enzymów, których właściwości profilaktyczne oraz lecznicze, często niedoceniane, były stosowane w naszej kulturze od pokoleń. W niniejszej publikacji przedstawiono charakterystykę miodów odmianowych pochodzących z terenów Podlasia. Na podstawie przeprowadzonych badań i przeglądu piśmiennictwa, czytelnik pozna ich właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe; wyjaśnimy działanie poszczególnych składników oraz zachodzące w nich reakcje fizykochemiczne o istotnym znaczeniu dla zdrowia człowieka.

CHARAKTERYSTYKA MIODÓW

Podstawowymi składnikami miodu są węglowodany i woda. Głównym składnikiem suchej masy są cukry, z czego 70–80% stanowią glukoza i fruktoza. Poza tymi cukrami prostymi, znajdują się w nich wielocukry, dekstryny, których w miodzie nektarowym jest stosunkowo mało (do 3%), natomiast w miodzie spadziowym znacznie więcej (ok. 10%). Pozostałymi składnikami miodu są

białka (0,29–3%), składniki mineralne (0,25–0,35%), w tym głównie: potas, żelazo, wapń, sód, mangan, fosfor, kobalt, miedź. Spośród biopierwiastków największą zawartość stanowi potas.

Miód zawiera także niewielkie ilości witamin, zwłaszcza C, H, PP i witamin z grupy B. Głównym źródłem białek występujących w miodzie są enzymy pochodzące z orga-

*Praca została zrealizowana w ramach grantu MNiSW nr N N312 111838.

nizmów pszczół, przerabiających surowiec przyniesiony do ula oraz, w mniejszym stopniu, białka i enzymy roślinne pochodzące z pyłku kwiatowego i nektaru. Są to: inwertaza, laktaza, α - i β -amylaza, oksydaza glukozy, katalaza oraz fosfataza (ROMAN 2006). Miody zawierają również pewne ilości kwasów organicznych, w tym przede wszystkim kwasy: mlekowy, jabłkowy, bursztynowy, mrówkowy, cytrynowy, octowy, masłowy, p-aminobenzoowy, piroglutaminowy oraz glukonowy.

Poza właściwościami odżywczymi, dostrzeżono właściwości bakteriobójcze miodu. Jego aktywność antybakteryjna wynika przede wszystkim z obecności niewielkich ilości nadtlenu wodoru, który jest wypadkową działań dwóch enzymów: oksydazy, utleniającej glukozę do kwasu glukonowego, oraz katalazy, rozkładającej ten związek. Niestety w temperaturze powyżej 45°C miód traci swoje właściwości, m.in. ze względu na proces denaturacji białek, a zwłaszcza enzymów (WILDE i PRABUCKI 2004). W pracy KĘDZI i HÓLDERNEJ-KĘDZI (2008a) omówiono działanie miodu i syropu cukrowego, produktów o identycznym składzie obecnych w nich cukrów. Stwierdzono, że strefa zahamowania wzrostu bakterii przez miód była znacznie wyższa i wynosiła 25,5 mm, natomiast dla syropu cukrowego osiągnęła

zaledwie 6,2 mm. Znacznie większa aktywność przeciwbakteryjna produktu pszczelego świadczy o tym, że oprócz czynników fizycznych i chemicznych, jak niskie pH i duże stężenia cukrów, włączane są w ten proces również mechanizmy enzymatyczne.

W badaniach KĘDZI i HÓLDERNEJ-KĘDZI (2008a) zauważono także, że rozcieńczając miód wodą można uzyskać znacznie lepszą aktywność wobec badanych drobnoustrojów, niż tę wynikającą z wysokiego stężenia cukrów w miodzie. Spostrzeżenia te zwróciły uwagę badaczy na antybiotyczne składniki enzymatyczne, do których zaliczamy: oksydazę glukozy i lizozym, a także przypuszczalnie: apidycynę i abacynę, czyli białka mlecza pszczelego. Wymienione substancje są wytwarzane w gruczołach ślinowo-gardzielowych pszczół robotnic i dodawane do miodu w trakcie jego przetwarzania.

Do głównych czynników chroniących miód przed rozwojem drobnoustrojów zalicza się trzy zasadnicze grupy: fizyczne (niskie pH oraz wysokie ciśnienie osmotyczne, wynoszące ok. 500 Pa), chemiczne (flawonoidy, składniki olejków eterycznych, kwasy organiczne, garbniki oraz inne składniki pochodzące z nektaru i spadzi) oraz enzymatyczne (głównie oksydaza glukozy i lizozym) (KĘDZIA i HÓLDERNA-KĘDZIA 2008a, b).

BADANE MIODY

W badaniach użyto 11 odmian miodów pszczelich pochodzenia krajowego: malinowy, rzepakowy, ze spadzi iglastej, gryczany, lipowy, mniszkowy, nektarowo-spadziov, bławatkowy, wrzosowy, akacjowy oraz leśny. Miody poddane analizie pochodziły z prywatnego gospodarstwa pasiecznego „Bartnik Sokólski” W. Zajkowskiego w Sokółce (Podlasie).

LICZBA DIASTAZOWA

Wartość liczby diastazowej (LD) określa obecny w miodzie enzym diastazę, która definiuje świeżość produktu i ma niebagatelne znaczenie m.in. dla właściwości leczniczych miodów. Słaba aktywność diastazy może świadczyć o rozwoju szkodników w produkcji, w tym bakterii i drożdżaków, które mogą powodować późniejszą fermentację miodu.

Oznaczanie polegało na stwierdzeniu rozkładu określonej ilości skrobi przez znajdującą się w miodzie -amylazę. Liczbę diastazową

określa ilość skrobi ulegającej hydrolizie pod wpływem enzymów diastatycznych znajdujących się w 1 g miodu. Wartość liczby diastazowej miodów w pełni aktywnych i nieprzeznaczonych, wynosi powyżej 17,9, natomiast w przypadku miodów słabo aktywnych od 8,3-17,9. Miody o wartości LD poniżej 8,3 są uważane za zepsute i nie nadają się do obrotu handlowego (PN 88/A-7726).

ZAWARTOŚĆ 5-HYDROKSYMETYLOFURFURALU

Zbyt wysoka zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) może świadczyć o nieodpowiednich warunkach przechowywania, zafalszowaniu czy przegrzaniu miodu, co w znacznym stopniu obniża, a nawet pozbawia miód jakichkolwiek właściwości odżywczych, zmieniając produkt prozdrowotny w szkodliwy dla zdrowia

Przyjęto, że zawartość HMF wszystkich miodów nie powinna przekraczać 3 g na 100 g badanego produktu (PN 88/A-7726).

KWASOWOŚĆ MIARECZKOWA

Kwasowość miareczkowa miodu jest wyrażona ilością zawartych w nim kwasów ulegających zobojętnieniu zasadą. Kwasowość dojrzałego miodu pszczelego waha się w granicach od 1,0 do 3,5°SH (Polska Norma dopuszcza 4°SH). Zbyt niska może świadczyć o jego niedojrzałości, a zbyt wysoka, o daleko posuniętej fermentacji (WOJTACKI 1984).

Według PN 88/A-7726 stopień kwasowości miodu wyraża się ilością mililitrów roz-

tworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/l, potrzebną do zobojętnienia kwasów zawartych w 100 g produktu.

BADANIA MIKROBIOLOGICZNE

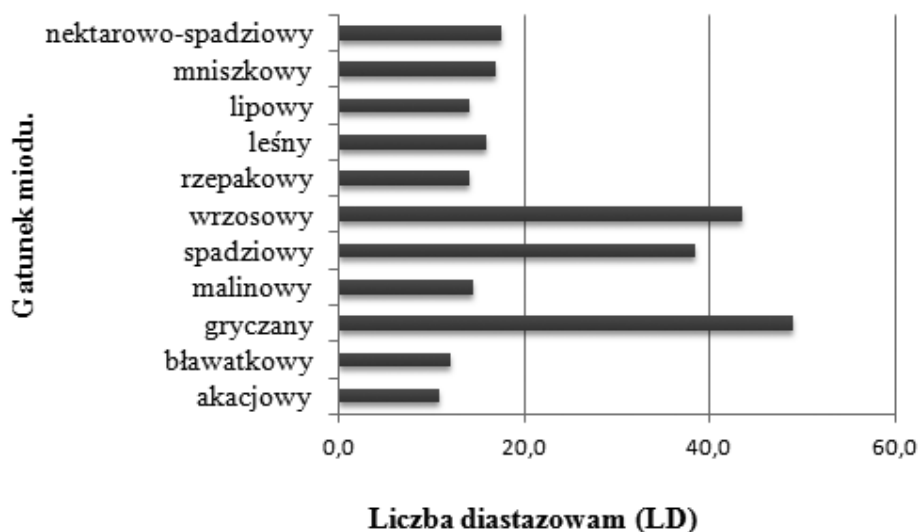
Przy określaniu aktywności przeciwdrobnoustrojowej miodów wykorzystuje się tzw. metodę studzienkową (LESZCZYŃSKA-FIK i FIK 1993), polegającą na posiewie na powierzchni podłoża agarowego na płytce Petriego wybranych szczepów: *E. coli* i *S. aureus*.

CECHY DOBRYCH MIODÓW

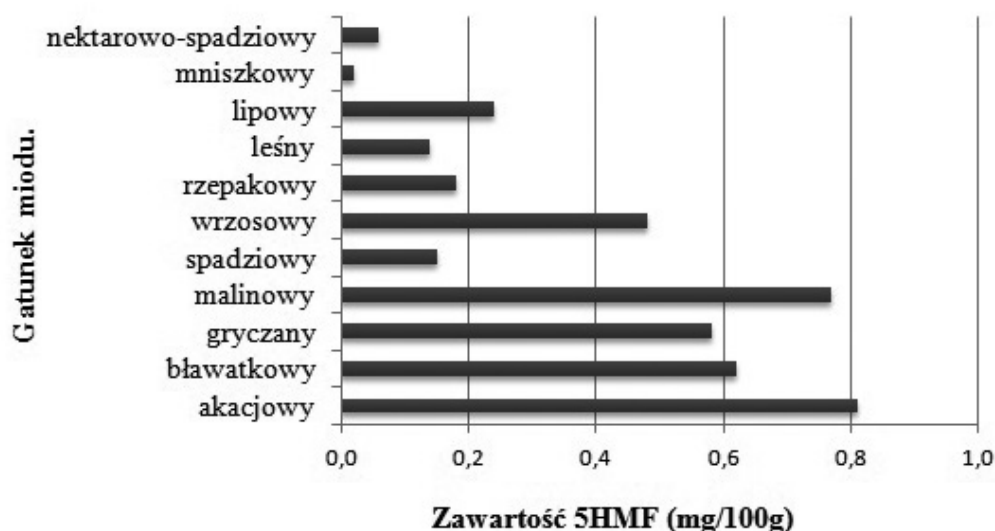
Polska Norma (PN 88/A-7726) dokładnie określa warunki przechowywania i przetwarzania miodów, aby zabezpieczyć je przed utratą właściwości leczniczych i odżywczych. Słaba ich jakość zazwyczaj spowodowana jest niską liczbą diastazową, zbyt niską kwasowością czy podwyższoną zawartością HMF. Niska aktywność diastazy może świadczyć o przegrzaniu miodu lub dłuższym jego przechowywaniu. Średnią wartość liczby diastazowej wyznaczoną dla badanych odmian miodów pszczelich przedstawiono na Ryc. 1. Najwyższą wartością LD charakteryzowały się miody: gryczany (49,0), wrzosowy (43,5) oraz miód ze spadzi iglastej (38,5); pozostałe mieściły się w zakresie 10,9–24,8. Rozbieżność pomiędzy najniższą a najwyższą wartością liczby diastazowej wynosiła aż 38,1, co świadczy o dużej różnicy w aktywności enzymatycznej poszczególnych odmian miodu. Istotny

jest także poziom HMF, którego zawartość w badanych miodach przedstawia na Ryc. 2. Największą zawartością HMF charakteryzował się miód akacjowy (0,81 mg/100 g), miód malinowy (0,77 mg/100 g) oraz miód bławatkowy (0,60 mg/100 g), natomiast najniższą miody: mniszkowy (0,06 mg/100 g) i leśny (0,14 mg/100 g). Różnica pomiędzy najniższą a najwyższą zawartością badanego związku wynosiła 0,75 mg/100 g.

Istotny parametr stanowi również kwasowość miodu pszczelego. Stopień kwasowości badanych miodów wahał się w granicach od 1,0 do 3,5°SH (PN dopuszcza 4°SH) (Ryc. 3). Najwyższym stopniem kwasowości odznaczały się miody: leśny (3,8°SH), ze spadzi iglastej (3,6°SH) oraz miód lipowy (3,7°SH). Wartości pozostałych badanych odmian wahały się w przedziale 3,9–4,0°SH. Różnica pomiędzy najwyższą a najniższą wartością wynosiła 0,4°SH.



Ryc. 1. Wartość liczby diastazowej (LD) w badanych miodach pszczelich.

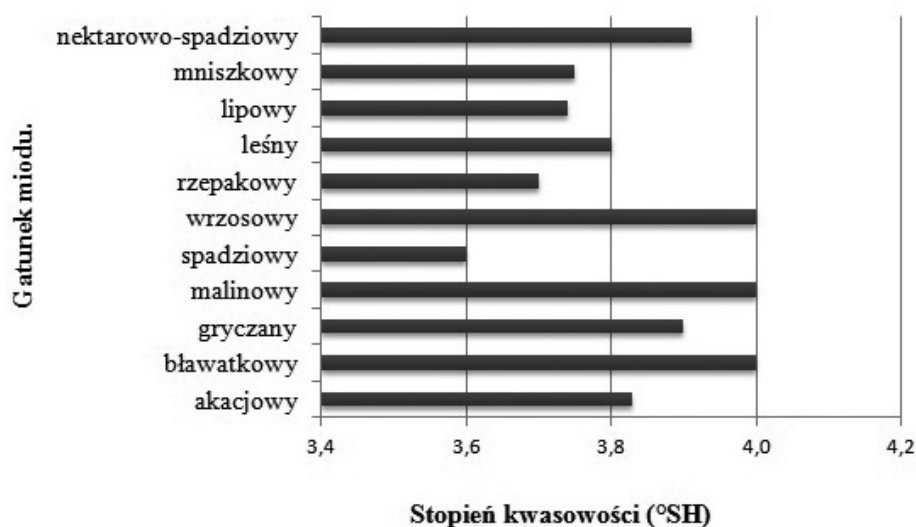


Ryc. 2. Zawartość 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) w badanych miodach pszczelich.

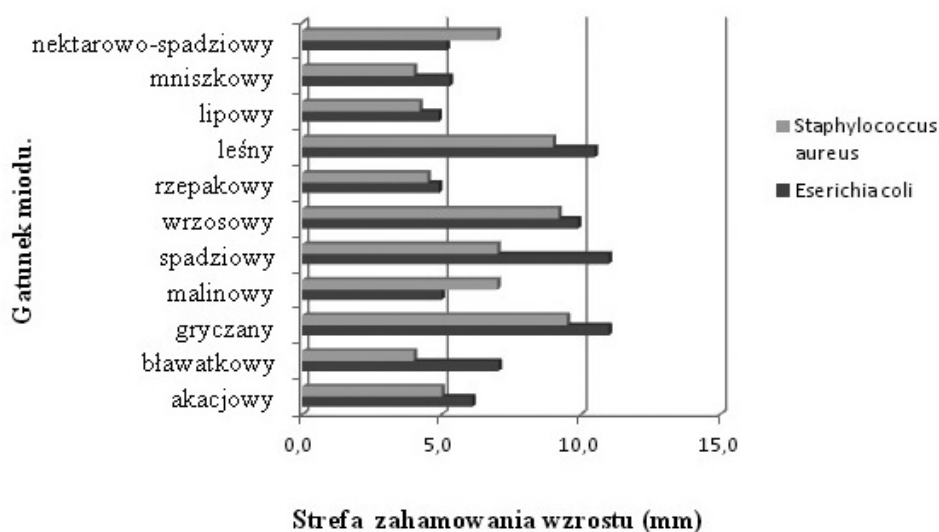
Na Ryc. 4 przedstawiono właściwości przeciwdrobnoustrojowe 11 badanych miodów, wyrażone zahamowaniem wzrostu *E. coli* oraz *S. aureus*. Uzyskane wyniki dowiodły, że 50% roztwory wpływają skutecznie na eliminację pałeczki *E. coli*. Najsilniej (8-11 mm) wzrost drobnoustrojów hamowały miody: gryczany, spadziowy, wrzosowy i leśny. W przypadku pozostałych badanych roztworów miodów, strefa zahamowania wynosiła od 4,9-7,1 mm. Podobne właściwości ciemnych miodów odmianowych zaobserwowano również w przypadku szczepów *S. aureus*. Badania 50% roztworów miodów wobec *S. aureus* wykazały, że miody: leśny, wrzosowy i gry-

czany, miały znacznie większy zakres zahamowania wzrostu szczepu (strefy zahamowania wzrostu wynosiły 9-9,5 mm), niż pozostałe odmiany, których zakres inaktywacji mieścił się w granicach od 4-7 mm.

Wyniki te dowodzą, że bakterie Gram-ujemne wykazują nieco większą wrażliwość na roztwory miodów, niż bakterie Gram-dodatnie. Eksperymenty mikrobiologiczne dowodzą, że wszystkie odmiany hamowały wzrost badanych szczepów, przy czym najsilniejsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe wykazywały miody ciemne: gryczany, wrzosowy, spadziowy oraz leśny, co sugerowały wcześniejsze badania KĘDZI i HÓLDERNEJ-KĘDZI (2008a).



Ryc. 3. Wartość kwasowości miareczkowej badanych miodów pszczelich.



Ryc. 4. Działanie badanych miodów na drobnoustroje chorobotwórcze.

PODSUMOWANIE

Podstawową cechą miodów, z punktu widzenia konsumentów, jest ich działanie przeciwbakteryjne, dzięki zawartości termostabilnych substancji antybiotycznych. Dzięki nim miody ogrzewane do wysokiej temperatury nadal utrzymują aktywność. Substancje takie stwierdzono w nowozelandzkich miodach: manuka (*Echium vulgare*), w rumuńskich miodach spadziowych z drzew iglastych, a także w miodzie wrzosowym (*Leptospermum scoparium*). Do substancji termostabilnych zalicza się związki należące do różnych grup substancji chemicznych, pochodzące zarówno z organizmu pszczoł, jak i z roślin. I tak np. w miodzie manuka zidentyfikowano kilka składników o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, należących do grupy kwasów fenolowych (syringowy, kwas 2-hydroksybenzoesowy, kwas 3,4,5-trimetoksybenzoesowy), a wszystkie miody zawierają kwas benzoowy o silnym działaniu nie tylko przeciwbakteryjnym, ale i przeciwgrzybicznym i (KĘDZIA i HOLDERNA-KĘDZIA 2008a). Skuteczność miodów w tym zakresie jest najprawdopodobniej efektem synergicznego działania flawonoidów, kwasów fenolowych i olejków eterycznych. Bardzo możliwe, że w procesach tych uczestniczą również inne związki charakterystyczne dla poszczególnych odmian miodów.

Przeprowadzono również badania porównawcze działania miodu i syropu cukrowe-

go, wykazując efektywniejsze działanie tego pierwszego. Znacznie większa aktywność przeciwdrobnoustrojowa produktu pszczelego wynika z faktu, że oprócz niskiego pH i dużego stężenia cukrów składają się na nią również czynniki enzymatyczne (KĘDZIA i HOLDERNA-KĘDZIA 2008a), przede wszystkim lizozym wpływający na wzrost odporności nieswoistej. Enzym ten po przedostaniu się do miodu spełnia rolę antybiotyczną. W wyniku działania enzymatycznego prowadzi on do lizy ścian komórkowych bakterii Gram-ujemnych złożonych głównie z glikozaminoglikanów. W stosunku do bakterii Gram-dodatnich jego działanie jest słabsze. Warto także pamiętać, że lizozym zachowuje swoją aktywność enzymatyczną w szerokim zakresie pH, czyli również w środowisku kwaśnym miodu. W odróżnieniu od innych substancji o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, lizozym występujący w miodzie jest termostabilny oraz niewrażliwy na działanie trypsyny. Zauważono także, że jego poziom nie jest zależny od pochodzenia botanicznego miodu i czasu przechowywania. Dowodem na to może być miód gryczany, który po 8 latach zawierał praktycznie tyle samo lizozymu (4,0 µg/ml), co roczny miód akacjowy (3,5 µg/ml) (KĘDZIA i HOLDERNA-KĘDZIA 2008a).

Skład miodu w zależności od pory roku, rodzaju i gatunku roślin może być bardzo zróżnicowany chemicznie. W różnych odmia-

nach stwierdzono występowanie około 180 składników należących do kilkunastu grup chemicznych (CZERWONKA i współaut. 2010). W procesie dojrzewania miodu dochodzi do wzrostu ich kwasowości (w wyniku pojawienia się kwasów organicznych) oraz powstania substancji bakteriostatycznych (POPEK 2001). Obecność wolnych kwasów określa kwasowość, która odpowiada za właściwości bakteriobójcze miodów, zaś wysokie ciśnienie osmotyczne jest czynnikiem zarówno bakteriobójczym i bakteriostatycznym. W miodach stwierdzono również obecność flawonoidów (m.in.: mircetyny, kwercyiny,

apigeniny, hesperydiny, luteoliny, kampfferolu oraz metoksykamferolu), odpowiedzialnych za barwę poszczególnych odmian i wykazujących silne właściwości przeciwutleniające (WILCZYŃSKA i PRZYBYŁOWSKI 2009).

Warto podkreślić, że sposób przechowywanie miodu ma istotny wpływ na jego świeżość. Aby jak najdłużej zachowywał swoją wartość biologiczną należy przechowywać go w miejscu chłodnym (temperaturze ok. 10–15°C), suchym (o wilgotności powietrza nieprzekraczającej 60%) i zacienionym (GÓRNICKA 2011).

FIZYKOCHEMICZNE I PRZECIWDROBNOUSTROJOWE WŁAŚCIWOŚCI MIODÓW Z REJONU PODLASIA Z REJONU PODLASIA

Streszczenie

Przeprowadzono jakościową ocenę 11 wybranych odmian miodów pszczelich pochodzących z terenów Podlasia, określając: wartość pH, kwasowość, liczbę diastazową (LD) oraz zawartość 5-hydroksyfurfuralu (HMF). Zbadano również wpływ poszczególnych miodów na bakterie chorobotwórcze *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus*.

Wprowadzicie wszystkie miody spełniały wymagane normy jakościowe, jednak najaktywniejsze enzymatycznie okazały się miody ciemne: gryczany, wrzosowy, miód ze spadzi iglastej oraz leśny. Odmiany te wyróżniały się także największą aktywnością przeciwdrobnoustrojową.

THE PHYSICO-CHEMICAL AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF HONEY FROM THE REGION OF PODLASIE

Summary

A qualitative evaluation of 11 selected varieties of honeys originating from the areas of Podlasie was conducted. It was based on examination of the following factors: pH, acidity, diastase number (LD) and level of 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Examined was also individual influence of honeys towards pathogenic bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

All honeys fulfill the required quality standards, however it proved that dark honeys: buckwheat, heather, honeydew with fir trees and forest honey were the most active enzymatically. These varieties stand out also the most active antimicrobials.

LITERATURA

- CZERWONKA M., SZTERK A., WASZKIEWICZ-ROBAK B., 2010. *Ocena właściwości przeciwutleniających i zawartość związków polifenolowych w produktach pszczelich*. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego 2, 20–24.
- GÓRNICKA J., 2011. *Apteka natury*. Poradnik Zdrowia, Agencja Wydawnicza Morex Warszawa, 4–6.
- KĘDZIA B., HOŁDERNA-KĘDZIA E., 2008a. *Miód – skład i właściwości biologiczne*. Rzeczpospolita S. A., Warszawa.
- KĘDZIA B., HOŁDERNA-KĘDZIA E., 2008b. *Występowanie związków fenolowych w miodzie pszczelim*. Postępy Fitoterapii, 4, 225–232.
- LESZCZYŃSKA-FIK A., FIK M. 1993. *Właściwości antibakteryjne niektórych miodów i wpływ ogrzewania na ich trwałość*. Med. Wet. 49, 415–419.
- POPEK S., 2001. *Studium identyfikacji miodów odmianowych i metodologii oceny właściwości fizykochemicznych determinujących ich jakość*. Wyd. Akad. Ekonom., Kraków.
- ROMAN A., 2006. *Podstawy pszczelarstwa*. Wyd. Akad. Rol., Wrocław.
- WILCZYŃSKA A., PRZYBYŁOWSKI P., 2009. *Charakterystyka związków fenolowych zawartych w miodach*. Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, 61, 33–38.
- WILDE J., PRABUCKI J., 2004. *Hodowla pszczół*. PWRiL, Poznań.
- WOJTACKI M., 1984. *Produkty pszczele i przetwory miodowe*. PWRiL, Warszawa.