

ALEKSANDRA WILCZYŃSKA, NATALIA ŻAK

JAKOŚĆ I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE MIODÓW Z TERENÓW ZURBANIZOWANYCH

Streszczenie

Wprowadzenie. Miód jest produktem naturalnym, którego jakość odgrywa istotne znaczenie w kształtowaniu jego cech prozdrowotnych. Do tych właściwości można zaliczyć: odżywcze, przeciwalergiczne, neuroprotecyjne, kardioprotekcyjne, prebiotyczne, probiotyczne, przeciwutleniające, bakteriobójcze i wirusobójcze działanie. Jakość miodu zależy od wielu czynników, takich jak: pochodzenie i rodzaj pożytku, czynniki środowiskowe (umiejscowienie pasieki, klimat, pogoda, obecność środków ochrony roślin i zanieczyszczeń środowiska) oraz czynniki zależne od pszczelarza (temperatura i forma rozlewu, sposób utrzymania pszczół). Celem niniejszych badań była ocena jakości, w tym właściwości przeciwutleniających, miodów pochodzących z terenów zurbanizowanych. Postawiono hipotezę, iż miody z terenów miejskich nie ustępują jakości tym z terenów rolniczych lub leśnych. W niniejszej pracy oceniono jakość 35 próbek miodów pochodzących z terenów zurbanizowanych z całej Polski, pod kątem parametrów fizykochemicznych (zawartość: wody, cukrów, sacharozę, 5-HMF, poziom: kwasowości, liczby diastazowej) oraz parametrów barwy. Dodatkowo określono potencjał przeciwutleniający tj. aktywność przeciwrodnikową (DPPH[•]) oraz całkowitą zawartość polifenoli (TP).

Wyniki i wnioski. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie wyróżniki jakości badanych miodów spełniają wymagania określone w obowiązujących aktach prawnych. Jedynie zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie okazała się być zbyt wysoka. Ich aktywność antyoksydacyjna, definiowana jako całkowita zawartość polifenoli i zdolność do wychwytywania rodników DPPH[•], jest charakterystyczna dla miodów jasnych. Można więc wnioskować, iż badane miody z terenów zurbanizowanych charakteryzowały się jakością, a także właściwościami przeciwutleniającymi nieodbiegającymi od polskich miodów pochodzących z terenów rolniczych.

Słowa kluczowe: jakość miodu, właściwości przeciwutleniające, tereny zurbanizowane

Wprowadzenie

Miód pszczeli jest jednym z najwartościowszych składników ludzkiej diety. Jest produktem wytwarzanym przez pszczoły *Apis mellifera* z nektaru kwiatów lub z wydalin żywych części roślin, lub też wydzielin owadów ssących soki żywych części roślin,

Dr hab. inż. prof. UMG. A. Wilczyńska ORCID: 0000-0003-4434-0819; dr inż. N. Żak ORCID: 0000-0002-2428-9246, Katedra Zarządzania Jakością, Wydział Zarządzania i Nauk o Jakości, Uniwersytet Morski w Gdyni, ul. Morska 81-87, 81-225 Gdynia. Kontakt: e-mail: n.zak@wzjn.umg.edu.pl

które pszczoły zbierają, przenoszą i łączą ze specyficznymi substancjami własnymi, składają i pozostawiają do dojrzewania w plastrach [25]. Jego właściwości są znane i wykorzystywane od wieków. Miód stanowi źródło łatwo przyswajalnej energii (100 g miodu dostarcza średnio 328 kcal). Wykazuje działanie bakteriobójcze i bakteriostatyczne, jak również przeciwzapalne. Jest wykorzystywany do leczenia ran i owrzodzeń, łagodzi stres, wspomaga leczenie chorób układu pokarmowego, oddechowego i krążenia, wspomaga prawidłowe funkcjonowanie serca oraz pracę nerek, a także rekonwalescencję [5, 11, 24, 26, 27].

Lecnicze i profilaktyczne oddziaływanie miodu jest ściśle związane z jego składem chemicznym. Według źródeł literaturowych miód zawiera ponad 300 substancji zaliczanych do różnych grup związków chemicznych [34]. Miód składa się głównie z różnych węglowodanów (fruktozy i glukozy), jak również innych substancji, takich jak: woda, składniki mineralne, aminokwasy, związki azotowe, olejki eteryczne, witaminy (A, C, D, K, B1, B2, PP, B6, B5 B9, H) oraz innych (kwasy, substancje pektynowe, pektyny, dekstryny, barwniki substancje aromatyczne) [3, 7, 16, 30].

Jednym z najważniejszych efektów oddziaływania miodu na zdrowie człowieka jest jego działanie przeciwutleniające. Wiele substancji zawartych w miodach ma właściwości przeciwutleniające, m.in. witamina C, karotenoidy, chlorofile, selen i niektóre kwasy organiczne [19, 36]. Jednak w głównej mierze za działanie przeciwutleniające miodów odpowiedzialne są związki fenolowe - flawonoidy i kwasy fenolowe. Zawartość tych związków zależy przede wszystkim od pochodzenia botanicznego miodów [1, 10]. Spośród fenolokwasów w miodach stwierdzano najczęściej występowanie kwasu kawowego, p-kumarowego, ferulowego, galusowego, chlorogenowego i syringowego, w większości analizowanych europejskich miodów dominującymi flawonoidami były pinobanksyna, pinocembryna, naryngenina, galangina i chryzyna. Stosunkowo często identyfikowano też kwercetynę, kempferol i apigeninę, podczas gdy luteolina, hesperytyna i mirycetyna występowały tylko w niektórych odmianach miodu [34]. W wielu badaniach wykazano, iż wyższą zawartością polifenoli, a tym samym aktywnością przeciwutleniającą charakteryzują się miody ciemne [4, 9, 12, 13, 28]. Związki te, poza działaniem przeciwutleniającym, wykazują również działanie przeciwzapalne, przeciwdrobnoustrojowe, przeciwalergiczne i inne. Wiele badań *in vitro* na kulturach komórek ludzkich, jak również na zwierzętach potwierdziło ochronne działanie polifenoli przeciw szeregowi chorób, takich jak choroby układu krążenia, cukrzyca, nowotwory, choroby neurodegeneracyjne, choroby płuc, choroby wątroby, jak również innych przewlekłych chorób, których podłożem jest stres oksydacyjny [10, 14, 34, 35, 36].

Profil substancji chemicznych odpowiedzialnych za właściwości przeciwutleniające miodów zależy od wielu czynników. Unikatowy skład miodu wynika z jego pochodzenia geograficznego (kontynent, kraj, region) oraz botanicznego (gatunek roślin),

rodzaju i ilości enzymów dodawanych przez pszczoły, warunków panujących w ulu i w jego otoczeniu (klimat, pora roku). Dodatkowo na skład i jakość miodów wpływają warunki pozyskiwania (umiejscowienie pasieki, dostęp do roślin miododajnych, bliskość infrastruktury przemysłowej, traktów komunikacyjnych itp.), warunki przechowywania i warunki spożywania. Jakość tę mogą obniżać związki niepożądane, toksyczne, przenikające do miodów ze skażonego środowiska, takie jak: metale ciężkie i pozostałości innych zanieczyszczeń środowiskowych [8, 15, 26, 34]. Jest to istotnym elementem w procesie planowania umiejscowienia pasiek. Coraz częściej spotyka się pasieki zlokalizowane w miastach. Władze miast są przychylnie dla pszczelarzy i umożliwiają ustawianie uli w parkach, laskach oraz na dachach budynków. Pasieki miejskie są zlokalizowane w różnych miastach na terenie całej Polski, w większych aglomeracjach jest ich nawet po kilka.

Dotychczasowe badania nie potwierdzają negatywnego wpływu umiejscowienia pasiek z terenów zurbanizowanych na jakość miodów, nieliczne są też artykuły zawierające informacje na temat wpływu umiejscowienia pasiek na ich działanie przeciwutleniające [21]. W związku z powyższym celem niniejszych badań była ocena jakości, w tym właściwości przeciwutleniających, miodów pochodzących z terenów zurbanizowanych. Postawiono hipotezę, iż miody te spełniają wymagania określone aktach prawnych, a ich aktywność przeciwutleniająca nie różni się istotnie od aktywności polskich miodów pochodzących z terenów rolniczych.

Material i metody

W ramach niniejszej pracy przebadano łącznie 35 próbek świeżych, niestandardyzowanych miodów o barwie jasnej, pochodzących z 6 różnych regionów Polski: 7 z Trójmiasta (woj. pomorskie) - T, 8 z Warszawy (woj. Mazowieckie) - W, 5 z Poznania (woj. Wielkopolskie) - P, 7 z Krakowa (woj. Małopolskie) - K, 4 z Katowic (woj. Śląskie) - A, 4 z Polski północno-wschodniej (woj. Warmińsko-mazurskie) - B. Miody pozyskano bezpośrednio od pszczelarzy, z pasiek z terenów zurbanizowanych - zlokalizowanych w centrach miast lub w pobliżu szlaków komunikacyjnych.

Ocena podstawowych parametrów fizykochemicznych miodów została przeprowadzona zgodnie z rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 stycznia 2009 r. w sprawie metod analiz związanych z dokonywaniem oceny miodu i nieobowiązującą już Polską Normą PN-88/A-77626 Miód pszczeli. Zawartość wody oznaczano metodą refraktometryczną z wykorzystaniem refraktometru. Kwasowość wyznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego, a wyniki wyrażano jako milirównoważniki wolnych kwasów na kilogram miodu. Zawartość cukrów redukujących oraz sacharozy z melecytozą oznaczano metodą Lane-Eynona, zalecaną przez Polską Normą PN-88/A-77626 Miód pszczeli. Pomiaru przewodności elektrycznej właściwej dokonano metodą konduktometryczną. Zawartość 5-hydroksy-

metylofurfuralu oznaczano z użyciem spektrofotometru, poprzez pomiar absorbancji światła o długości fali 550 nm przez związek powstały w reakcji 5-HMF z kwasem barbiturowym i p-toluidyną. Oznaczanie liczby diastazowej wykonano na podstawie określenia stopnia hydrolizy skrobi pod wpływem enzymów amylolitycznych znajdujących się w miodzie. Do tego wykorzystano gotowe testy do oznaczania aktywności α -amylazy (skrobia koniugowana z błękitnym barwnikiem – tabletki Phadebas diastese honey). Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie zawartych w miodzie określono na podstawie osadu uzyskanego podczas przesączenia rozpuszczonego miodu przez sączek.

Parametry barwy L^* , a^* , b^* oznaczono w systemie międzynarodowym CIE za pomocą kolorymetru Konica-Minolta CR 400 (Japonia) dla standardowego obserwatora 2° i iluminatu D 65. W związku z tym, iż na jasność barwy miodu ma znaczny wpływ na stopień jego krystalizacji, przed pomiarem parametrów barwy wszystkie próby upłynniano poprzez ogrzewanie w łaźni wodnej w temp. 40 °C i dokładnie mieszano. Pomiaru barwy dokonywano w szalce pomiarowej ze szkła optycznego o średnicy 34 mm, grubość warstwy miodu 10 mm.

Potencjał przeciwutleniający badanych próbek oznaczono jako całkowitą zawartość polifenoli (TP), z zastosowaniem odczynnika Folina-Ciocalteu. 2 g miodu rozpuszczano w wodzie destylowanej (10 cm³), następnie 0,5 cm³ powstałego roztworu mieszano z 2,5 cm³ odczynnika F-C (0,2 N) i 2 cm³ roztworu Na₂CO₃ (75 g/dm³). Próbkę inkubowano w temp. 25 °C bez dostępu światła. Po upływie 2 godz. mierzono absorbancję przy długości fali 760 nm. Ogólną zawartość związków fenolowych wyznaczono na podstawie krzywej wzorcowej o równaniu: $y = 0,956 x + 0,1137$, $R^2 = 0,999$, gdzie y – wartość absorbancji, x – stężenie kwasu galusowego (mg/g) i wyrażano w równoważnikach kwasu galusowego (mg GAE/100 g) [34].

Aktywność przeciwrodnikową (DPPH•) określano jako zdolność zmiatania rodnika DPPH•. 2 g miodu rozpuszczano w wodzie destylowanej (10 cm³), wirowano (3000 obr/min) i sączono. 0,5 cm³ tego roztworu mieszano z 1,5 cm³ roztworu DPPH• w metanolu (0,1 mM). Próbkę inkubowano w temperaturze 25 °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 DPPH• podano jako % zdolność wygaszania wolnych rodników ($\text{DPPH}\bullet\% = [(A_B - A_A)/A_B] \times 100$, gdzie A_A – absorbancja badanej próbki, A_B – absorbancja próby kontrolnej) [34].

Wszystkie analizy wykonano w pięciu równoległych powtórzeniach, wyniki podano jako średnią z 5 powtórzeń. W celu określenia wpływu pochodzenia geograficznego – lokalizacji pasieki na analizowane parametry, przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. W przypadku niespełnienia założeń do analizy wariancji dalsze wnioskowanie oparte było na wynikach jednowymiarowego testu

ANOVA Kruskala-Wallisa, opartego na miarach odpornych. Dla sprawdzenia istotności różnic pomiędzy poszczególnymi grupami, przeprowadzono testy *post-hoc*. W celu określenia stopnia wzajemnych powiązań pomiędzy wybranymi parametrami (parametr L, TP, DPPH• i LD) obliczono współczynniki korelacji *r* Pearsona i wykonano analizę regresji. Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu programu Statistica 13.0 (Statsoft Inc.). Hipotezy statystyczne weryfikowano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Szczegółowe zestawienie wyników właściwości fizykochemicznych przedstawiono w tabeli 1. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, iż średnie wartości oznaczonych parametrów (tab. 1) różniły się istotnie w zależności od pochodzenia badanych miodów. Wyjątek stanowiły wyniki oznaczenia poziomu sacharozy. Badane miody charakteryzowały się odpowiednią zawartością wody na poziomie od 17,30 % w miodach z północno-wschodniej części Polski do 19,66 % w miodach z terenu Poznania. Tylko w czterech próbkach miodu (4T, 6T, 1P i 4P) stwierdzono nieznaczne przekroczenie normy, tj. nie więcej niż 20 %. Zbyt wysoka zawartość wody w tych próbkach mogła być wynikiem złych warunków atmosferycznych panujących podczas zbierania pożytku bądź odwirowaniem niedojrzałego miodu przez pszczelarza. Wyniki przeprowadzonych badań znalazły potwierdzenie w badaniach miodów krajowych przeprowadzonych przez Majewską i wsp. [17,18], według których badane próbki miodów nektarowych zawierały wodę w ilości od 16,5 % do 19,95 %. Podobne zależności odnośnie do zawartości wody badanych miodów dostępnych na polskim rynku pochodzących z UE i spoza UE uzyskały Dżugan i wsp. [6] – część badanych próbek (około 15 %) posiadała podwyższoną zawartość wody.

Średnia zawartość cukrów redukujących w badanych próbkach oscylowała w granicach od 67,44 % (miody z Trójmiasta) do 75,25 % (miody z północno-wschodniej części Polski), co jest wartością charakterystyczną dla miodów nektarowych. Średnia zawartość sacharozy wynosiła od 2,49 % (miody z północno-wschodniej części Polski) do nieco ponad 3,91 % (miody z Katowic) i w większości miodów mieściła się w granicach określonych w Rozporządzeniu MRiRW. Jedynie w trzech próbkach pochodzących z Trójmiasta (1 ÷ 3T) zawartość sacharozy przekraczała dopuszczalny limit (5 %). Próbki te zawierały jednocześnie stosunkowo mało cukrów redukujących. Nie jest to jednak cecha dyskwalifikująca te miody. Taka sytuacja może być spowodowana zbyt wczesnym odebraniem miodów z plastrów: w plastrze zachodzi trzeci etap przetwarzania surowca - dojrzewanie miodu. Podczas dojrzewania następuje zmiana składu chemicznego miodu, zachodzą liczne przemiany biochemiczne z udziałem enzymów wprowadzonych przez pszczoły. Sacharoza z nektaru zostaje rozłożona przez enzym

Tabela 1. Średnie wartości \bar{x} parametrów fizykochemicznych miodów pochodzących z różnych lokalizacji

Table 1. Average \bar{x} values of physicochemical parameters of the honeys from different locations

Lokalizacja / Localization	Zawartość wody / Water content [%]	Wolna kwasowość / Free acidity [mval/kg]	Cukry redukujące / Reducing sugar [%]	Zawartość sacharozy / Sucrose content [%]	Przewodność / Conductivity [μ S/cm]	Zawartość HMF / HMF content [mg/100g]	Liczba diastazowa / Diastase number [ND]	Substancje nierozpuszczalne / Insoluble solids [g/100g]
T	18,93 ^{ac}	13,05 ^{abc}	67,44 ^a	3,73	705 ^c	0,34 ^b	14,86 ^{ab}	0,50 ^a
W	18,22 ^{ab}	10,17 ^a	70,80 ^c	3,63	505 ^{ab}	0,19 ^a	17,75 ^{bc}	0,70 ^b
A	18,40 ^{ab}	16,83 ^{cd}	67,83 ^{ab}	3,91	1144 ^d	0,10 ^a	23,25 ^d	0,54 ^a
K	18,54 ^a	17,26 ^d	69,47 ^{bc}	3,30	586 ^b	0,19 ^a	18,43 ^c	0,56 ^a
P	19,66 ^c	11,53 ^{ab}	72,95 ^d	2,68	538 ^{abc}	0,14 ^a	13,40 ^a	0,60 ^{ab}
B	17,30 ^b	15,08 ^{bcd}	75,25 ^e	2,49	303 ^a	0,26 ^{ab}	15,50 ^{abc}	0,62 ^{ab}
Wymagania* / Requirement	≤ 20	≤ 50	≥ 60	≤ 5	≤ 800	≤ 4	≥ 8	$\leq 0,1$

Objaśnienia / Explanatory notes:

*zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu, oznaczenia literowe (a ÷ d) określają grupy jednorodne, wyodrębnione na podstawie analizy *post-hoc*. (T – Trójmiasto (woj. pomorskie), W – Warszawa (woj. Mazowieckie), P – Poznań (woj. Wielkopolskie), K – Kraków (woj. Małopolskie), A – Katowice (woj. Śląskie), B – Polska północno-wschodnia (woj. Warmińsko-mazurskie) / *in accordance with the Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development of 3 October 2003 on detailed requirements for the commercial quality of honey, letter designations (a ÷ d) define homogeneous groups, distinguished on the basis of *post-hoc* analysis. (T – Tricity (Pomorskie Province), W – Warsaw (Mazowieckie Province), P – Poznań (Wielkopolskie Province), K – Kraków (Małopolskie Province), A – Katowice (Śląskie Province), B – north-eastern Poland (Warmińsko-Mazurskie Province).

(inwertazę) pochodzący z wydzieliny gruczołów ślinowych pszczół do glukozy i fruktozy. W wyniku tej przemiany zawartość sacharozy spada średnio do $2 \div 3$ %, zawartość monosacharydów wzrasta do około 70 %. Powyższe badania znalazły swoje potwierdzenie w analizach przeprowadzonych przez Popka [22], według którego poziom cukrów redukujących w miodach odmianowych wahał się w przedziale od 69 % dla miodów spadziowych do 79 % dla miodów rzepakowych.

Zawartość wolnych kwasów w badanych miodach również mieściła się w normie i wahała się w granicach od nieco ponad 10,17 mval/kg (miody z Warszawy) do 17,26 mval/kg (miody z Krakowa), takie zawartości są również charakterystyczne dla miodów nektarowych. Powyższą zależność potwierdzają również badania Majewskiej i wsp. [17, 18]. Wskazali oni, iż poziom kwasowości miodów nektarowych oscyluje na poziomie od 10 dla miodu rzepakowego do 35 mval/kg dla miodu wielokwiatowego. Wyniki przeprowadzonych badań uzyskały także potwierdzenie w badaniach jakości miodów krajowych przeprowadzonych przez zespół Popka i wsp. [23]. Wykazali oni, że średnia wartość kwasowości dla miodów wielokwiatowych jest na poziomie 18,2 mval/kg, a miodu rzepakowego 14,6 mval/kg.

Większość badanych próbek miodów (60 %) charakteryzowała się wysoką liczbą diastazową (LD) – powyżej 20 DN. Najwyższą aktywnością amylolityczną na poziomie 23,25 DN cechowały się miody pochodzące z Katowic, a najniższą miody pochodzące z Poznania (średnio 13,40 DN). Wyniki badań innych autorów dotyczące miodów z terenu Polski są porównywalne, przykładowo Wesołowska i Dżugan [32] oznaczyły liczbę diastazową na poziomie od 15,32 DN dla miodów rzepakowych do 31,47 DN dla miodów lipowych.

Pod względem zawartości 5-HMF wymagania spełniały wszystkie badane miody, zawartość ta wahała się od 0,10 mg/100 g (miody z terenu Trójmiasta) do 0,34 mg/100 g (miody z terenu Katowic), w większości z badanych próbek zawartość 5-HMF była ponad dziesięć razy niższa niż dopuszczalna wartość tj. nie więcej niż 40 mg/kg. Podobne wyniki otrzymał zespół Popka [23] w badaniach dotyczących miodów odmianowych z terenu Polski. Według nich poziom tego parametru w miodach odmianowych oscylował od 0,25 mg/kg do 4,54 mg/kg przy średniej dla całej badanej grupy na poziomie 1,62 mg/kg 5-HMF. Mieszczące się w normie wartości powyższego parametru świadczą o tym, że badane próbki miodów były świeże, nieprzegrzane.

Przewodność elektryczna właściwa mieściła się w granicach od około 303 μ S dla miodów z północno-wschodniej części Polski do 1144 μ S dla miodów z Katowic. Wszystkie próbki spełniły kryterium normy pod względem przewodności elektrycznej. Wyniki przeprowadzonych badań uzyskały potwierdzenie w badaniach miodów krajowych przeprowadzonych przez Majewską i wsp. [17]. Badane przez nich próbki miodów nektarowych charakteryzowały się przewodnością właściwą na poziomie od 130 μ S/cm do 640 μ S/cm. Wartości przewodności właściwej dla miodów z Katowic

wskazują na domieszkę spadzi, chociaż nie potwierdziły tego parametry barwy – miody te były raczej jasne i przeważały w nich elementy barwy czerwonej.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie we wszystkich badanych próbkach kilkakrotnie przekroczyła dopuszczalną wartość, tj. 0,1 %. Największe wartości uzyskano dla miódów z Warszawy (0,70 g/100g), a najmniejsze dla miódów z Katowic (0,54 g/100 g). W miodzie można też spotkać różnego rodzaju zanieczyszczenia mechaniczne: cząstki stałe będące zanieczyszczeniem powietrza (pyły), cząstki wosku, włoski i nóżki pszczele, glony, zarodniki pleśni i inne. W związku z tym, iż badane miody pochodziły z terenów zurbanizowanych, najprawdopodobniej na oznaczoną zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie wpłynęły również cząstki stałe zanieczyszczające atmosferę [2, 19].

Wartości parametrów barwy oraz zawartości polifenoli i aktywności przeciwrodnikowej zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Średnie wartości parametrów barwy (L^* , a^* , b^*), zawartości polifenoli (TP) oraz aktywności przeciwrodnikowej (DPPH[•])

Table 2. Average values of color parameters (L^* , a^* , b^*), polyphenol content (TP) and antiradical activity (DPPH[•])

Numer próbki / Sample number	Parametry barwy / Color parameters			TP [mg GAE/100 g]	DPPH [•] [%]
	L^*	a^*	b^*		
T	35,13 ^a	0,91 ^b	10,65 ^b	37,19 ^b	64,79 ^b
W	29,51 ^b	-0,03 ^c	16,03 ^a	20,87 ^a	51,69 ^a
A	36,61 ^a	2,02 ^a	10,59 ^b	58,31 ^c	93,09 ^d
K	28,67 ^{ab}	1,94 ^a	15,51 ^a	38,71 ^a	53,52 ^{bc}
P	33,22 ^{ab}	-1,12 ^d	11,22 ^{bc}	21,96 ^a	49,82 ^a
B	34,54 ^c	-1,33 ^d	12,90 ^c	44,65 ^a	50,63 ^c

Objaśnienia / Explanatory notes:

oznaczenia literowe (a÷d) określają grupy jednorodne, wyodrębnione na podstawie analizy *post-hoc*. (T – Trójmiasto (woj. pomorskie), W – Warszawa (woj. Mazowieckie), P – Poznań (woj. Wielkopolskie), K – Kraków (woj. Małopolskie), A – Katowice (woj. Śląskie), B – Polska północno-wschodnia (woj. Warmińsko-mazurskie) / letter symbols (a÷d) indicate homogeneous groups, distinguished based on *post-hoc* analysis. (T – Tricity (Pomorskie Province), W – Warsaw (Mazowieckie Province), P – Poznań (Wielkopolskie Province), K – Kraków (Małopolskie Province), A – Katowice (Śląskie Province), B – north-eastern Poland (Warmińsko-Mazurskie Province)

Wizualna ocena barwy jest subiektywna, mało powtarzalna i obciążona szeregiem błędów, stąd do oznaczenia barwy badanych próbek miódów zastosowano metodę kolorimetrii trójkromatycznej. Barwę wyrażono w systemie CIE $L^*a^*b^*$, gdzie L^* oznacza jasność, natomiast współrzędne a^* i b^* informują o udziale barwy zielonej

(wartości a^* ujemne), czerwonej (wartości a^* dodatnie), niebieskiej (wartości b^* ujemne) oraz żółtej (wartości b^* dodatnie). Wartość parametru L^* wahała się w granicach od ok. 28,67 w miodach z Krakowa do 35,13 w miodach z Trójmiasta. Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Wilczyńską [34] badane miody można zaliczyć do odmian o barwie jasnej. Wartość parametru a^* zawierała się w zakresie od ok. -1,33 (miody z północno-wschodniej Polski) do 2,02 miody z Katowic), natomiast parametru b^* - od niespełna 10,65 (miody z Trójmiasta) do 16,03 (miody z Warszawy). Parametr b^* dla wszystkich badanych miodów przyjmował wartości dodatnie, co wskazuje na udział barwy żółtej i brak barwy niebieskiej w tworzeniu barwy miodów. Wynika to głównie z obecności w nektarach żółtych barwników karotenoidowych.

Ogólna zawartość polifenoli (TP) wahała się w granicach od nieco ponad 20,87 mg GAE/100 g dla miodów z Warszawy do 58,31 mg GAE/100g dla miodów z Katowic. Wartość ta nie jest normowana. Wyniki uzyskiwane przez różnych badaczy wskazują na duże zróżnicowanie w zawartości poszczególnych związków fenolowych w miodach poszczególnych odmian. Tomczyk i wsp. [29] oznaczyli zawartość polifenoli ogółem w krajowych miodach na poziomie od 25 mg GAE/100 g dla miodów rzepakowych do 60 mg GAE/100 g dla miodów spadziowych. Według Jasińskiej i in. [12] zawartość polifenoli w miodach różnych odmian pochodzących z terenów Podkarpacia wahała się od 20 do 120 mg GAE/100 g. Wilczyńska [34] uzyskała nieco wyższe wyniki, wśród analizowanych przez nią odmian miodów najniższą średnią zawartością związków fenolowych ogółem (TP) charakteryzowały się miody rzepakowe (47,5 mg GAE/100 g), najwyższą zaś – wrzosowe 155 mg GAE/100 g i gryczane 177 mg GAE/100 g. Wartości, jakie uzyskano w niniejszych badaniach, można więc uznać za typowe dla miodów zaliczanych do odmian o jasnej barwie. Zależność tę potwierdziły wyniki analizy statystycznej, która wykazała istnienie istotnej ujemnej korelacji ($r = -0,46$) pomiędzy wartością parametru L^* a ogólną zawartością polifenoli.

Kolejny analizowany parametr, wskazujący na aktywność przeciwutleniającą miodów, to siła zmiatania rodników DPPH^{*}, która w badanych miodach kształtowała się w granicach od 49,82 % dla miodów z Poznania do 93,09 % dla miodów z Katowic. Według Wilczyńskiej [34] najniższą aktywnością przeciwrodnikową spośród różnych odmian charakteryzowały się miody akacjowe (średnio 47,2 %), najwyższą zaś wrzosowe (średnio 83,4 %). Uzyskane wyniki można więc uznać za typowe dla krajowych odmian miodów. Analiza statystyczna wykazała również istotną słabą zależność pomiędzy wartością parametru L^* , a aktywnością przeciwrodnikową ($r = -0,29$).

Doniesienia literaturowe, dotyczące właściwości przeciwutleniających miodów odmianowych wskazują, iż właściwości te są warunkowane pochodzeniem botanicznym. Najczęściej wysoką aktywnością przeciwutleniającą charakteryzują się odmiany o barwie ciemnej, w Polsce są to miody gryczane, wrzosowe i spadziowe [12, 13, 33, 34, 35, 36]. Niestety, ze względu na brak możliwości przeprowadzenia identyfikacji

odmianowej badanych próbek, jedynym czynnikiem zmienności wziętym pod uwagę w niniejszych badaniach, było pochodzenie tych próbek oraz ich barwa. Wartości parametrów fizykochemicznych pozwalają przypuszczać, że badane miody były miodami wielokwiatowymi, przy czym miody z Katowic najprawdopodobniej zawierały domieszkę spadzi. Wykazano, iż skład chemiczny i właściwości miodu mogą być warunkowane również jego miejscem zbioru, co najprawdopodobniej wiąże się z dostępnymi pożytkami.

Wnioski

1. Podsumowując powyższe wyniki można stwierdzić, iż większość wyróżników jakości badanych miodów spełnia wymagania określone w Rozporządzeniu Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 3.10.2003 w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu (Dz.U. Nr 181, poz. 1773 ze zm.). Oznacza to, iż badane miody są dobrej jakości. Jedynie zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie okazała się być zbyt wysoka, co będzie poddane analizie w kolejnych badaniach.
2. Aktywność przeciwutleniająca badanych miodów, określona jako ogólna zawartość polifenoli oraz zdolność zmiatania rodników DPPH[•], jest porównywalna do aktywności miodów o barwie jasnej.
3. Można więc wnioskować, iż badane miody z terenów zurbanizowanych charakteryzują się jakością, a także właściwościami przeciwutleniającymi nieodbiegającymi od jakości i właściwości innych polskich miodów.

Badania sfinansowane z pomocy w ramach interwencji I.6.6 "Interwencja w sektorze pszczelarskim - wsparcie naukowo-badawcze" realizowanej w roku pszczelarskim 2024 w ramach Planu Strategicznego dla Wspólnej Polityki Rolnej na lata 2023-2027, umowa nr 00001.BW111.61835.1.1.2024 z dnia 19.06.2024 r.

Literatura

- [1] Bonté F., Desmoulière A.: Le miel: Origine et composition. Act Pharmac., 2013, 531, 18-21.
- [2] Cochran, C.: Honey as a Biomonitor for Air Pollutant Deposition in the Eastern United States using Ion Chromatography and Scanning Electron Microscopy. Undergraduate Honors Theses. William & Mary., 2022, #1844.
- [3] da Silva P.M., Gauche C., Gonzaga L.V., Oliveira Costa A.C., Fett R.: Honey: Chemical composition, stability and authenticity. Food Chem., 2016, 196, 309-323.
- [4] Działo M., Mierziak J., Korzun U., Preisner M., Szopa J., Kulma A.: The potential of plant phenolics in prevention and therapy of skin disorders. Int. J. Mol. Sci., 2016, 17, 160.

- [5] Dżugan M., Grabek-Lejko D., Swacha S., Tomczyk M., Bednarska S., Kapusta I.: Physicochemical quality parameters, antibacterial properties and cellular antioxidant activity of Polish buckwheat honey. *Food Bioscience*, 2020, 34, #1005382.
- [6] Dżugan M., Ruszel A., Tomczyk M.: Jakość miodów importowanych dostępnych na rynku podkarpackim. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2018, 25, 4(117), 127-139.
- [7] Engin G., Songül Ç., İhsan G.Ş.: An Overview of Honey: Its Composition, Nutritional and Functional Properties. *J. Food Sc. Eng.*, 2019, 9, 10-14.
- [8] Fakhlaei R., Selamat J., Khatib A., Faizal A., Razis A., Sukor R., Ahmad S., Babadi A.A.: The Toxic Impact of Honey Adulteration: A Review. *Foods*, 2020, 9, #1538.
- [9] Hernanz Vila M.D., Jara Palacios M.J., Santos Morcillo J.L., Gómez Pajuelo A., Heredia Mira, F.J., Terrab Benjelloun A.: The profile of phenolic compounds by HPLC-MS in Spanish oak (*Quercus*) honeydew honey and their relationships with color and antioxidant activity. *LWT - Food Sc. Technol.*, 2023, 180, #114724.
- [10] Janiszewska K., Aniołowska M., Nowakowski P.: Free amino acids content of honeys from Poland. *Polish J. Food Nutr. Sci.*, 2012, 62(2), 85-89.
- [11] Jasicka-Misiak I., Kafarski P.: Chemiczne markery miodów odmianowych. *Wiadomości Chemiczne*, 2011, 65, 9-10, 823-837.
- [12] Jasińska B., Tomaka K., Uram-Dudek A., Paradowska K.: Fizykochemiczna analiza miodów z rejonu Podkarpacia, *Postępy Fitoterapii*, 2020, 21(4): 219-227.
- [13] Kędzierska-Matyszek M., Stryjecka M., Teter A., Skąlecki P., Domaradzki P., Florek M.: Relationships between the Content of Phenolic Compounds and the Antioxidant Activity of Polish Honey Varieties as a Tool for Botanical Discrimination. *Molecules*, 2021, 26, #1810.
- [14] Khan F., Bamunuarachchi N.I., Tabassum N., Kim Y.-M.: Caffeic acid and its derivatives: antimicrobial drugs toward microbial pathogens. *J. Agric. Food Chem.*, 2021, 69(10), 2979-3004.
- [15] Kiczorowski P., Szmigielski M., Andrejko D., Leszczyński N.: Chemiczne konsekwencje pochodzenia i przechowywania miodu. *Przemysł Chemiczny*, 2020, 99, 12, 1770-1772.
- [16] Laaroussi H., Bouddine T., Bakour M., Ousaad D., Lyoussi B.: Physicochemical Properties, Mineral Content, Antioxidant Activities, and Microbiological Quality of Bupleurum spinosum Gouan Honey from the Middle Atlas in Morocco. *J. Food Q.*, 2020, #7609454.
- [17] Majewska E., Drużyńska B., Derewiaka D., Ciecierska M., Wołosiak R.: Fizykochemiczne wyróżniki jakości wybranych miodów nektarowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2015, XLVIII, 3, 440-444.
- [18] Majewska E., Drużyńska B., Kowalska J., Wołosiak R., Ciecierska M., Derewiaka D.: Zastosowanie metod fizykochemicznych i chemometrycznych do oceny jakości i autentyczności botanicznej miodów gryczanych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 2017, 589, 59-68.
- [19] Marcoccia, D., Tzanetou, E. N., Pietropaoli, M., Roessink, I., van der Steen, J., Cuva, C., Formato G., Kasiotis, K. M.: Biomonitoring of particulate matter and volatile organic compounds using honey bees and their products. A contemporary overview. *Scie. Total Envir.*, 2024, 956, #177391.
- [20] Moreira R.F.A., Maria C.A.B., Pietroluongo M., Trugo L.C.: Chemical changes in the non-volatile fraction of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. *Food Chem.*, 2007, 104, 1236-1241.
- [21] Nicewicz A., Nicewicz Ł., Pawłowska A.: Antioxidant capacity of honey from the urban apiary: a comparison with honey from the rural apiary. *Sci. Rep.*, 2021, 11, #9695.
- [22] Popek S., Halagarda M., Kurska K.: A new model to identify botanical origin of Polish honeys based on the physicochemical parameters and chemometric analysis. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2017, 77, 482-487.

- [23] Popek S.: Studium identyfikacji miodów odmianowych i metodologii oceny właściwości fizykochemicznych determinujących ich jakość. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 2001.
- [24] Rosiak E., Jaworska D.: Właściwości probiotyczne i prebiotyczne miodów Pszczelich w aspekcie ich jakości i bezpieczeństwa zdrowotnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2019, 26, 3(120), 36- 48.
- [25] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 29 maja 2015 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu (Dz.U. 2015 poz. 850).
- [26] Soares S., Amaral J.S., Oliveira M.B.P.P., Mafra I.: A Comprehensive review on the main honey. Authentication issues: Production and Origin. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2017, 16, 1072-1100.
- [27] Tichonow A.I., Bondarenko L.A., Jarnych T.G., Szpyczak O.S., Kowal W.M., Skrypnik–Tichonow R.I. (Red.): Miód naturalny w medycynie i farmacji. *Gospodarstwo Pasieczne „Sądecki Bartnik” Sp. z o.o., Stóże* 2017.
- [28] Tanleque-Alberto F., Juan-Borrás M., Escriche I.: Antioxidant characteristics of honey from Mozambique based on specific flavonoids and phenolic acid compounds. *J. Food Compos. Anal.*, 2020, 86, #103377.
- [29] Tomczyk M., Tarapaskyy, Dżugan M.: The influence of geographical origin of honey composition studied by Polish and Slovak honeys. *Czech J. Food Sci.*, 2019, 37(4), 232-238.
- [30] Wang J., Li Q.X.: Chemical Composition, Characterization, and Differentiation of Honey Botanical and Geographical Origins, In: Taylor S.L., editor. *Adv. Food Nutr. Res.*, Academic Press, 2011, 62, 89-137.
- [31] Waś E., Rybak–Chmielewska H., Szczęsna T., Kachaniuk K., Teper D.: Characteristics of Polish unifloral honeys. II. Lime honey (*Tilia* spp.). *J. Api. Sci.*, 2011, 55(1), 121-129.
- [32] Wesółowska M., Dżugan M.: Aktywność i stabilność termiczna diastazy występującej w podkarpackich miodach odmianowych, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2017, 24, 4 (113), 103-112.
- [33] Wilczyńska A., Żak N.: Polyphenols as the Main Compounds Influencing the Antioxidant Effect of Honey - A Review. *Int. J. Mol. Sci.*, 2024, 25, #10606.
- [34] Wilczyńska A.: Jakość miodów w aspekcie czynników wpływających na ich właściwości przeciwutleniające. Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia 2012.
- [35] Yayinie M., Atlabachew M., Tesfaye A., Hilluf W., Reta C., Alemneh T.: Polyphenols, flavonoids, and antioxidant content of honey coupled with chemometric method: geographical origin classification from Amhara region. Ethiopia. *Int. J. Food Prop.*, 2022, 25(1), 76-92.
- [36] Zammit Young G-W.; Blundell R.: A review on the phytochemical composition and health applications of honey. *Heliyon*. 2023, 9(2), #12507.

QUALITY AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF HONEY FROM URBANIZED AREAS

S u m m a r y

Background. Honey is a natural product, the quality of which plays a significant role in shaping the level of health-promoting features. These properties include: nutritional, anti-allergic, neuroprotective, cardioprotective, prebiotic, probiotic, antioxidant, bactericidal and virucidal effects. The honey quality depends on many factors, such as: origin and type of honey, environmental factors (the location of the

apiary, climate, weather, the presence of plant protection products and environmental pollution) and factors dependent on the beekeeper (temperature, packing and method of keeping bees). The aim of this study was to assess the quality of honey from urbanized areas, including antioxidant properties. It was hypothesized that honey originating from urban locations is not worse in terms of quality than honey from agricultural or forested areas. In this work, an attempt was made to assess the quality of 35 honey samples from urbanized areas throughout Poland, in terms of physicochemical parameters (the content of: water, sugars, sucrose, 5-HMF, the level of: acidity, diastase number) and color parameters. Additionally, antioxidant potential, i.e. antiradical activity (AA) and the total polyphenol content (TP) were determined.

Results and conclusions. As a result of the tests conducted, it was found that all quality parameters of the honey tested met the requirements specified in applicable legal regulations. Only the content of substances insoluble in water turned out to be too high. Their antioxidant activity, defined as the total content of polyphenols and the ability to scavenge DPPH radicals, is characteristic of light honeys. It can therefore be concluded that the tested honey from urbanized areas was characterized by the quality and antioxidant properties that did not differ from the quality and properties of Polish honey originating from agricultural locations.

Key words: honey quality, antioxidant properties, urbanized areas 