

CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH ZAWARTYCH W MIODACH

Działanie lecznicze miodu wiązano przede wszystkim z obecnością w nim nadtlenu wodoru, będącego ubocznym produktem reakcji enzymatycznych, zachodzących w miodzie. W ostatnich latach wykazano, iż lecznicze właściwości miodów związane są też z działaniem antyoksydacyjnym niektórych składników miodów. Flawonoidy i kwasy fenolowe zawarte w miodach wykazują działanie bakteriobójcze, przeciwzapalne, przeciwalergiczne, przeciwzakrzepowe, przeciwnowotworowe. Zawartość poszczególnych fenolokwasów i flawonoidów zależy od źródła roślinnego. Celem niniejszego opracowania była próba zebrania informacji na temat tzw. profili fenolowych poszczególnych odmian miodów pszczelich oraz powiązania tych profili z działaniem leczniczym miodów.

1. WPROWADZENIE

Miód pszczeli jest naturalnym produktem spożywczym, który obok właściwości odżywczych posiada cenne właściwości lecznicze. Lecznicze działanie miodu pszczelego jest ściśle związane z jego składem chemicznym. W miodzie do chwili obecnej zidentyfikowano ponad 180 różnych związków. Generalnie związki biologicznie czynne w miodach można podzielić na dwie grupy: czynniki bakteriobójcze i przeciwutleniające.

Do niedawna za najważniejszy związek o działaniu bakteriobójczym uznawany był nadtlenek wodoru, powstający w wyniku enzymatycznego utleniania glukozy do kwasu glukonowego. Za proces ten odpowiada enzym oksydaza glukozowa. Jednakże część z naukowców uznała, iż w miodzie dojrzałym oksydaza glukozowa jest nieaktywna, w związku z czym powstaje ilość nadtlenu wodoru niewystarczająca do zahamowania wzrostu bakterii. Dodatkowo oksydaza jest bardzo wrażliwa na warunki środowiskowe (temperatura, światło), pod których wpływem ulega rozkładowi, stąd nazywana jest inhibiną termolabilną.¹

Innym czynnikiem decydującym o działaniu bakteriobójczym i bakteriostatycznym miodów może być wysokie ciśnienie osmotyczne. W miodach wykryto też

¹ S. Bogdanov, *Nature and origin of the antibacterial substances in honey*, Lebens.-Wiss. U.-Technol, 1997, 30, 748–753,

niewielkie ilości lizyny – substancji o działaniu bakteriobójczym. Na aktywność bakteriobójczą miodów może mieć także wpływ ich wysoka kwasowość.

W miodach pszczelich zidentyfikowano również wiele antyoksydantów takich, jak: witamina C, witamina E, enzymy (np. katalaza, peroksydaza). Oprócz tego miód zawiera szereg związków polifenolowych: fenolokwasów i flawonoidów. Związki te w miodach zaliczane są do tzw. inhibin termostabilnych, w przeciwieństwie bowiem do enzymów nie są wrażliwe na działanie podwyższonych temperatur².

Flawonoidy i kwasy fenolowe wykazują działanie bakteriobójcze, przeciwzapalne, przeciwalergiczne, przeciwzkrzepowe, przeciwnowotworowe. Zawartość polifenoli i flawonoidów zależy od pochodzenia botanicznego poszczególnych miodów.

2. CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH WYSTĘPUJĄCYCH W MIODACH

W miodach, podobnie jak w innych produktach spożywczych, występują przede wszystkim flawonoidy i fenolokwasy. Do grupy fenolokwasów należą pochodne kwasu benzoowego (kwas galusowy i jego formy zestryfikowane z glukozą, kwas elagowy oraz elagotaniny) i cynamonowego, przede wszystkim zaś kwasy hydroksycynamonowe (kwas p-kumarowy, kawowy, ferulowy i chlorgenowy)³. Występują one rzadko jako wolne kwasy, najczęściej w postaci estrów i glikozydów.

Fenolokwasy zabezpieczają rośliny przed działaniem mikroorganizmów i owadów, a w połączeniach z polisacharydami usztywniają ściany komórkowe. W organizmie ludzkim wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną, m.in. zamiatają wolne rodniki, chelatują jony metali, mogą zmieniać aktywność enzymów i dostępność białek. Przeciwdziałają chorobom wieńcowym, nowotworom i cukrzycy. Zabezpieczają również przed uszkodzeniami fotooksydatywnymi skóry. Fenolokwasy wykazują korzystny efekt synergistyczny z innymi związkami biologicznie czynnymi, natomiast produkty ich metabolizowania mogą wykazywać mniejszą aktywność biologiczną. Kwasy

² S. Bogdanov, *Nature and origin... op. cit.*, 748–753.

³ R. J. Weston, L. Brocletbank., Lu Yinrong, *Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zealand honeys*, Food Chemistry, 2000, 70, 427–435; Yao Lihu, N. Datta, F.A. Tomas-Barberan, F. Ferreres, I. Martos, R. Singanusong, *Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand Leptospermum honeys*, Food Chemistry, 2003, 81, 159–168; A. Wilczyńska, A. Rój, P. Przybyłowski, *Investigations of phenolic and abscisic acid in different types of honey*, materiały Międzynarodowego Sympozjum Towaroznawczego IGWT (8th International Commodity Science Conference IComSC'05), Poznań, 2005, 1298–1303.

hydroksycynamonowe wchłaniają się znacznie lepiej w przewodzie pokarmowym niż kwas galusowy i jego pochodne⁴.

W miodach wykryto też kwas abscysynowy ABA, zwany dorminą. Jest to pochodna izoprenu, fitohormon hamujący procesy wzrostu i rozwoju roślin, powszechnie występujący szczególnie w liściach, owocach i nasionach. Kwas abscysynowy nie jest fenolokwasem, ale ze względu na podobne zachowanie chromatograficzne jest wykrywany łącznie z fenolokwasami. Nie wykazuje aktywności biologicznej w organizmie ludzkim, niemniej stanowi jeden z ważniejszych wskaźników pochodzenia botanicznego miodów⁵.

W miodach występują też flawonoidy – grupa organicznych związków chemicznych. Chemicznie wszystkie flawonoidy są oparte na szkielecie węglowodorowym flawonu. Różnią się liczbą i rodzajem podstawników, przy czym różnice między tymi związkami wynikają przede wszystkim z odmiennej budowy tylko jednego skrajnego pierścienia. Dotąd rozpoznano ponad 7000 różnych flawonoidów, które ze względu na budowę chemiczną dzieli się na:

- flawonole: (zawierające wyłącznie grupy OH) kwercetyna, kampferol, mircetyna, moryna i inne;
- flawony: (zawierające również grupy aldehydowe): luteolina, apigenina; flawonony: (zawierające grupy ketonowe): hesperydyna, naringenina, eryodactyol;
- flawan-3-ole: katechina, tefalwin i pochodne;
- izoflawony: daidzeina, genisteina, glicyteina;
- antocyjanidy: cyjanidyna, delfinidyna, malwidyna, pelargonidyna, peonidyna, petunidyna.

W miodach stwierdzono występowanie m.in.: kwercetyny, mircetyny, hesperydyny, apigeniny, luteoliny, kampferolu i metoksykamferolu⁶. Spełniają one funkcję barwników (są m.in. odpowiedzialne za barwę poszczególnych miodów odmianowych) i wykazują silne działanie przeciwutleniające. Działają one podobnie jak witamina C, która wzmacnia większe naczynia krwionośne. Flawonoidy uszczelniają wrażliwe ścianki drobniutkich, mikroskopijnych kapilar, zaopatrujących każdą komórkę, oraz zwalczają atakujące je czynniki chorobotwórcze. Dzięki temu flawonoidy wspomagają leczenie hemoroidów, a także żyłaków, krwawień podskórnych, oraz powstrzymują skłonność do krwawień. Ponadto, hamując utlenianie witaminy C, wielokrotnie zwiększają jej skuteczność. Flawonoidy ograniczają także zakrzepy krwi przyczyniające się do udarów mózgu. Zmniejszają utlenianie LDL (tzw. dobrego cholesterolu), który ma

⁴ G. Budryn, E. Nebesny, *Fenolokwasy – ich właściwości, występowanie w surowcach roślinnych, wchłanianie i przemiany metaboliczne*, Brom. i Chem. Toksykol., 2006, 2, 103–110.

⁵ A. Wilczyńska, A. Rój, P. Przybyłowski, *Investigations of phenolic and abscisic acid in different types of honey*, *op. cit.*, 1298–1303.

⁶ C. Soler, M.I. Gil, C. Garcia-Viguera, F.A. Tomas-Barberan, *Flavonoid patterns of French honeys with different floral origin*, *Apidologie*, 1995, 26, 53–60; M. Al-Mamary, A. Al-Meer, M. Al-Habori, *Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey*, *Nutrition Research*, 2002, 22, 1041–1047; A. Wilczyńska, A. Rój, P. Przybyłowski, *Próba identyfikacji związków fenolowych w miodach pszczołach*, Brom. i Chem. Toksykol., suplement, 2005, 197–201.

niską gęstość – jego utlenianie powoduje zwiększanie tej gęstości i zatykanie tętnic. Flawonoidy aktywują syntezę prostacyklin i wykazują działanie antyagregacyjne. Również działanie chelatujące wielu flawonoidów zapobiega utlenianiu lipoprotein osocza. Oprócz tego flawonoidy wspólnie z witaminą C biorą udział w tworzeniu poprzecznych wiązań pomiędzy łańcuchami polipeptydowymi włókien kolagenu i w ten sposób uelastyczniają i wzmacniają naczynia krwionośne⁷.

3. ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH W POSZCZEGÓLNYCH ODMIANACH MIODÓW

Związki fenolowe w miodach są pochodzenia roślinnego, do miodów dostają się z nektaru i pyłku kwiatowego. Fenolokwasy i flawonoidy występują w miodach w ilościach od 0,1 do kilku mg/100 g⁸. Są to zawartości kilkakrotnie niższe od stężeń występujących w warzywach i owocach. W krajach o stosunkowo dużym spożyciu miodu, przy prawidłowo skomponowanej diecie, miód może być uzupełniającym źródłem przeciwutleniaczy. Biorąc pod uwagę niewielkie średnie spożycie miodu w Polsce, szacowane na około 0,2 kg/osobę/rok, miód nie stanowi znaczącego źródła antyoksydantów w diecie.

Zawartość związków fenolowych jest różna dla miodów poszczególnych odmian. We wszystkich odmianach miodów polskich wykryto występowanie w różnych ilościach luteoliny, kwercetyny, apigeniny, kampferolu oraz chryzyny, przy czym chryzyna miała największy udział w miodzie rzepakowym, kemferol i luteolina w miodzie akacjowym, a kwercetyna i apigenina w miodzie wrzosowym⁹. W miodach australijskich stwierdzono występowanie m.in. mircetyny, luteoliny, kwercetyny, luteoliny, kampferolu, przy czym największy udział miały mircetyna i luteolina¹⁰. Badając 12 różnych odmian miodów francuskich, Soler¹¹ stwierdził, iż metoksykampferol występuje we wszystkich analizowanych próbkach, natomiast w większości z nich można zidentyfikować

⁷ M. Knapik-Czajka, *Rola wybranych antyoksydantów pokarmowych w ochronie frakcji LDL przed utlenieniem*, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1998, 2, 93–99.

⁸ Yao Lihu, N. Datta, F.A. Tomas-Barberan, F. Ferreres, I. Martos, R. Singanusong, *Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand Leptospermum honeys*, *Food Chemistry*, 2003, 81, 159–168; C. Soler, M.I. Gil, C. Garcia-Viguera, F.A. Tomas-Barberan, *Flavonoid patterns... op. cit.*, 53–60; F. Ferreres, P. Andare, M.I. Gil, F.A. Tomas-Barberan, *Floral nectar phenolics as biochemical markers for the botanical origin of heather honey*, *Lebensm. Unters. Forsch.*, 1996, 202, 40–44.

⁹ A. Wilczyńska, A. Rój, P. Przybyłowski, *Próba identyfikacji związków fenolowych... op. cit.*, 197–201.

¹⁰ Yao Lihu, N. Datta, F.A. Tomas-Barberan, F. Ferreres, I. Martos, R. Singanusong, *Flavonoids... op. cit.*, 159–168.

¹¹ C. Soler, M.I. Gil, C. Garcia-Viguera, F.A. Tomas-Barberan, *Flavonoid patterns... op. cit.*, 53–60.

kampferol, apigeninę, kwercetynę i luteolinę. Mircetyna występowała tylko w miodzie wrzosowym, a hesperydyna w cytrusowym. Uznano, że flawonoidy te mogą być wskaźnikiem pochodzenia botanicznego miodów wrzosowych i cytrusowych. W chorwackich miodach akacjowych zidentyfikowano m.in. takie flawonoidy, jak: chryzyna, galangina, apigenina, luteolina, kwercetyna i kampferol, przy czym największy udział miała chryzyna¹². Nie wykryto w nich mircetyny, co potwierdza tezę, iż jej występowanie jest cechą charakterystyczną miodów wrzosowych.

Głównymi fenolokwasami zidentyfikowanymi w miodach australijskich¹³ były kwas galusowy, chlorogenowy, ferulowy, kawowy, kumarowy i elagowy, a także kwas abscysynowy. Kwasy te występowały w różnych ilościach, w zależności od odmiany miodu. Z kolei w miodach pochodzących z Nowej Zelandii stwierdzono występowanie kwasu cynamonowego, benzoosowego, wanilinowego i hydroksybenzoosowego, przy czym najwięcej fenolokwasów zawierał miód wrzosowy¹⁴. W miodach polskich stwierdzono występowanie znacznych ilości kwasu abscysynowego, tylko w jednej próbie wykryto kwas galusowy, natomiast w żadnej nie stwierdzono występowania jego pochodnych, m.in. elagotani i kwasu elagowego.

Przytoczone powyżej dane opatrzone przypisami wskazują, iż na podstawie profili polifenolowych nie można jednoznacznie potwierdzić pochodzenia botanicznego miodów. Tym samym nie można jednoznacznie stwierdzić, czy i w jakiej mierze lecznicze działanie miodów różnych odmian zależy od zawartości antyoksydantów. Spowodowane jest to zarówno stosowaniem różnych sposobów wyrażania wyniku końcowego oznaczania (zawartość poszczególnych związków fenolowych wyrażana jest w mg/kg lub jako udział tych związków w absorbancji), jak i stosowaniem bardzo różnych wzorców. Często istnieje wiele wariantów danej metody, które różnią się warunkami pomiarów na tyle, że porównanie rezultatów jest niemożliwe. Niemniej ważny jest też fakt, iż na każdym kontynencie występują specyficzne dla niego typy i odmiany miodów.

Powszechnie uważa się, że bardziej wartościowe są miody ciemne (gryczany, spadziowy i wrzosowy), natomiast do tej pory jest bardzo mało doniesień o związkach pomiędzy barwą miodu a zawartością związków fenolowych, zwłaszcza flawonoidów. Mogłoby to stanowić pośredni dowód, że lecznicze oddziaływanie różnych odmian miodów związane jest z zawartością związków fenolowych.

¹² D. Kenjeric, M.L. Mandic, L. Primorac, D. Bubalo, A. Perl, *Flavonoid profile of Robinia honeys produced in Croatia*, Food Chemistry, 2007, 102, 683–690.

¹³ Yao Lihu, Jiang Yueming, R. Singanusong, N. Datta, K. Raymond, *Phenolic acids and abscisic acid in Australian Eucalyptus honeys and their potential for floral authentication*, Food Chemistry, 2004, 86, 169–177.

¹⁴ R.J. Weston, L.K. Brocletbank, Lu Yinrong, *Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zealand honeys*, Food Chemistry, 2000, 70, 427–435.

LITERATURA

1. Al-Mamary M., Al-Meerri A., Al-Habori M., *Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey*, Nutrition Research, 2002, 22, 1041–1047.
2. Bogdanov S., *Nature and origin of the antibacterial substances in honey*, Lebens.-Wiss. U.-Technol, 1997, 30, 748–753.
3. Budryn G., Nebesny E., *Fenolokwasy – ich właściwości, występowanie w surowcach roślinnych, wchłanianie i przemiany metaboliczne*, Brom. i Chem. Toksykol., 2006, 2, 103–110.
4. Ferreres F., Andare P., Gil M.I., Tomas-Barberan F.A., *Floral nectar phenolics as biochemical markers for the botanical origin of heather honey*, Lebensm. Unters. Forsch., 1996, 202, 40–44.
5. Kenjeric D., Mandic M.L., Primorac L., Bubalo D., Perl A., *Flavonoid profile of Robinia honeys produced in Croatia*, Food Chemistry, 2007, 102, 683–690.
6. Knapik-Czajka M., *Rola wybranych antyoksydantów pokarmowych w ochronie frakcji LDL przed utlenieniem.*, Bromat. Chem. Toksykol., 1998, 2, 93–99.
7. Lihu Yao, Datta N., Tomas-Barberan F.A., Ferreres F., Martos I., Singanusong R., *Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zeland Leptospermum honeys*, Food Chemistry, 2003, 81, 159–168.
8. Lihu Yao, Yueming Jiang, Riantong Singanusong, Datta N., Raymond K., *Phenolic acids and abscisic acid in Australian Eucalyptus honeys and their potential for floral authentication*, Food Chemistry, 2004, 86, 169–177.
9. Soler C., Gil M.I., Garcia-Viguera C., Tomas-Barberan F.A., *Flavonoid patterns of French honeys with different floral origin*, Apidologie, 1995, 26, 53–60.
10. Weston R. J., Broclevank L. K., Yinrong Lu, *Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zeland honeys*, Food Chemistry, 2000, 70, 427–435.
11. Wilczyńska A., Rój A., Przybyłowski P., *Investigations of phenolic and abscisic acid in different types of honey*, materiały Międzynarodowego Sympozjum Towaroznawczego IGWT (8th International Commodity Science Conference IComSC'05), Poznań, 2005, 1298–1303.
12. Wilczyńska A., Rój A., Przybyłowski P., *Próba identyfikacji związków fenolowych w miodach pszczelich*, Brom. i Chem. Toksykol., suplement, 2005, 197–201.

CHARACTERIZATION OF HONEY'S POLYPHENOLS

Summary

The therapeutic activity of honey has been associated with the presence of hydrogen peroxide, which is by-product enzymatic reactions occurred in honey. Recently the therapeutic activity have been connected with the antioxidants content of honey. Flavonoids and phenolic acids contained in honey shown antibacterial, anti-coagulant, anti-allergic, anti-carcinogenic properties. The content of particular polyphenols depend on botanical origin. The aim of this study was to evaluate the polyphenols profiles of different kind of honey and clarify if it has connection with therapeutic activities of those honeys.