

*Deta Łuczycka, Maciej Olczyk

Ocena zawartości metyloglioksalu w miodzie manuka znajdującym się na rynku krajowym

Evaluation of methylglyoxal content in manuka honey to be present on native market

Instytut Inżynierii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Dyrektor Instytutu: dr hab. inż. Krzysztof Lejman

SUMMARY

Introduction. Recently, mass media published a number of articles doubting health promoting effect of manuka honey (MH). On the other hand, many researchers emphasize beneficial effect of honey on human digestive tract, respiratory system and skin. However, the honeys tested for their health promoting effects came from certified sources and met the applicable harvesting, storage and packing standards between the production and testing.

Aim. The purpose of the study was to compare quality features of manuka honey (MH) imported to and sold in, Poland: methylglyoxal (MGO), 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and diastase number (DN) declared for product lots by producers and distributors vs. the actual figures.

Material and methods. The study tested 45 samples of MH coming from 9 producers, acquired from different local suppliers (importers and distributors), marketed in Poland in 2014-2015. The contents of MGO were measured using the high-performance liquid chromatography (HPLC) method. The contents of HMF were measured using high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection (HPLC-UV) in accordance with the regulation by the Polish Minister of Agriculture. DN were determined using the photometric method acc. To the regulation by the Polish Minister of Agriculture.

Results. A review of the test results revealed a relationship between the declared and the actual contents of MGO. For the MH with MGO > 500, the actual values were different more frequently. For the MH with higher declared MGO contents (< 500), commercial quality of the products was worse (too high HMF and too low DN).

Conclusions. The MH with MGO under 500 mg/kg can be recognized as satisfactory in terms of MGO contents and commercial quality.

Keywords: manuka honey, methylglyoxal, 5-hydroxymethylfurfural, diastase index

STRESZCZENIE

Wstęp. W ostatnim okresie pojawiło się wiele doniesień podających w wątpliwość prozdrowotne działanie miodu manuka. Z drugiej strony wielu badaczy wskazuje na pozytywne oddziaływanie tego produktu na układ pokarmowy, oddechowy i skórę człowieka. Jednak miody manuka, których działanie prozdrowotne zbadano, miały zachowane standardy dotyczące sposobu pozyskiwania, przechowywania i konfekcjonowania.

Cel pracy. Celem pracy było oznaczenie niektórych parametrów jakości miodu manuka znajdującego się na polskim rynku. Oceniano poziom metyloglioksalu (MGO), 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) oraz liczbę diastazową (LD). Poziom MGO porównywano z danymi deklarowanymi przez producentów.

Materiał i metody. Przebadano 45 próbek miodu manuka pochodzących od 9 producentów, które znajdowały się na rynku krajowym w latach 2014-2015. Badania ilości metyloglioksalu wykonano metodą HPLC. Badania zawartości HMF oraz LD określano zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

Wyniki. Badania wykazały dużą zgodność pomiędzy ilością MGO deklarowaną przez producenta i określoną analitycznie. W miódach, gdzie deklarowano powyżej 500 mg/kg MGO, poziom tego związku często odbiegał od faktycznej wartości. Ponadto stwierdzono, że w miódach zawierających powyżej 500 mg/kg MGO ich jakość handlowa spada (wartości HMF są zbyt wysokie, a liczba diastazowa zbyt niska).

Wnioski. Za prawidłowe pod względem jakościowym można uznać miody manuka zawierające poniżej 500 mg/kg MGO.

Słowa kluczowe: miód manuka, metyloglioksal, 5-hydroksymetylofurfural, liczba diastazowa

Wstęp

W ostatnim okresie pojawiły się doniesienia podające w wątpliwość prozdrowotne działanie miodu manuka. Z drugiej strony wiele publikacji wskazuje na zdecydowanie korzystne oddziaływanie tego miodu na układ pokarmowy, oddechowy i skórę człowieka. W wielu badaniach wykazano, iż miód jest nietoksycznym, nieuczulającym oraz niedrażniącym środkiem leczniczym, który nie wykazuje efektów cytotoksycznych, a ponadto stanowi bezpieczny, tani i skuteczny środek leczniczy (1, 2). Występujące w miodzie substancje przyczyniają się do jego aktywności przeciwdrobnoustrojowej, która wynika z działania osmotycznego, niskiego odczynu pH i wytwarzanego w wyniku reakcji enzymatycznej (oksydaza glukozy) nadtlenu wodoru (3, 4). Badania wykazały, że miód zapobiega rozwojowi szczepów bakterii opornych na antybiotyki (5). Ponadto stwierdzono, że miód nie powoduje powstawania oporności drobnoustrojów na ten produkt (6).

Prowadzone na przestrzeni lat badania miodów pochodzących z różnych stron świata wykazały, że zawierają one wiele substancji o działaniu przeciwutleniającym, takich jak kwasy fenolowe, flawonoidy, kwas askorbinowy, prowitamina A i niektóre enzymy (oksydaza glukozy i lizozym) (7-10). Szczególnie często w grupie miodów o udowodnionym działaniu prozdrowotnym pojawia się miód manuka (6, 11).

Istnieje jednak problem fałszowania miodów, w tym także miodu manuka. Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych prowadzi stałe kontrole w tym zakresie, jednak mimo wykrywania wielu zafałszowań (dla niektórych produktów ponad 30% kontrolowanych próbek nie spełnia wymogów) skala zjawiska nie wydaje się maleć. Miód manuka nie podlega urzędowej kontroli jakości w naszym kraju (12). Należy podkreślić, że miód manuka zaliczany jest do miodów surowych, tzn. zachowujących maksymalną ilość pierwotnych składników. Producent deklaruje, że temperatura w ciągu całego procesu przetwarzania miodu utrzymywana jest na poziomie nieprzekraczającym temperatury panującej w ulu, czyli 37-40°C. Charakterystyczną cechą miodów manuka jest wysoka zawartość związku o nazwie metyloglioksal (MGO). W miodzie manuka występuje on obok drugiego charakterystycznego składnika – dihydroksyacetonu (DHA). DHA jest obecny w nektarze zebrany z kwiatów manuka. W trakcie dojrzewania miodu w odpowiednich warunkach DHA przekształca się w MGO, którego poziom jest badany i określany w miodzie manuka.

Warto jednak zauważyć, że miód manuka zanim dotrze do konsumenta, odbywa długą drogę i nie ma pewności, w jakich warunkach był w tym czasie przechowywany. Miody manuka analizowane w Akademii Morskiej w Gdyni (12) miały HMF na poziomie ok. 30 ppm, podczas gdy w miodach krajowych ten parametr przedstawiał się na poziomie 3 razy mniejszym (12). Miody manuka poddawane są kontroli w laboratorium producenta, obejmującej ocenę zawartości MGO oraz wartości HMF. Jak wykazano, tak znaczna zawartość HMF nie powstaje w trakcie produkcji tego miodu, a podczas jego długotrwałego przechowywania (13).

Na podstawie Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 roku w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu (Dz. U. 2003, nr 181, poz. 1773) wraz z dalszymi zmianami, można stwierdzić, czy oferowane miody spełniają wymogi jakościowe. Istotnymi cechami, które pozwalają wnioskować o jakości miodu, są:

- HMF (5-hydroksymetylofurfural) – jest to substancja powstająca w miodzie na skutek rozkładu węglowodanów w obecności kwasów, szczególnie przy działaniu wysokiej temperatury. Powodem nienaturalnie podwyższonej zawartości HMF w miodzie jest jego przegrzanie lub przechowywanie w niewłaściwych warunkach. W Polsce dopuszczalny w miodzie poziom HMF wynosi nie więcej niż 40 ppm (mg/kg),
- LD (liczba diastazowa) – parametr określający aktywność enzymów zawartych w miodzie. Jest to liczba wyrażana w centymetrach sześciennych 1% roztworu skrobi zhydrolizowanego w czasie 1 godz. przez enzymy obecne w 1 g miodu w temperaturze $40 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Zbyt niska LD może oznaczać, że miód był ogrzewany w temperaturze powyżej 40°C (np. w celu zwiększenia jego klarowności), co mogło spowodować inaktywację enzymów. Może ona również świadczyć o zafałszowaniu miodu poprzez dodanie sacharozy. LD w miodzie według skali Schade nie powinna wynosić mniej niż 8.

Cel pracy

Celem pracy było porównanie jakości miodu manuka importowanego i dystrybuowanego na polskim rynku. Oceniano poziom 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF), liczbę diastazową (LD) oraz porównywano poziom metyloglioksalu (MGO) deklarowany przez producentów i sprzedawców miodów manuka z oznaczanymi, rzeczywistymi ilościami MGO w danej partii miodu.

Materiał i metody

Przebadano 45 próbek miodu manuka pochodzących od różnych dostawców, oferowanych do sprzedaży w kraju w latach 2014-2015. Próbkę miodów zostały zakupione u dystrybutorów i importerów w Polsce. Dobór próbek został ustalony w taki sposób, aby uwzględnić udział rynkowy producentów (według badania GFK Polonia dotyczącego miodów manuka – badanie zlecone przez firmę Propharma sp. z o.o.) oraz ich obecność w sklepach stacjonarnych i internetowych. W badaniu uwzględniono 9 producentów.

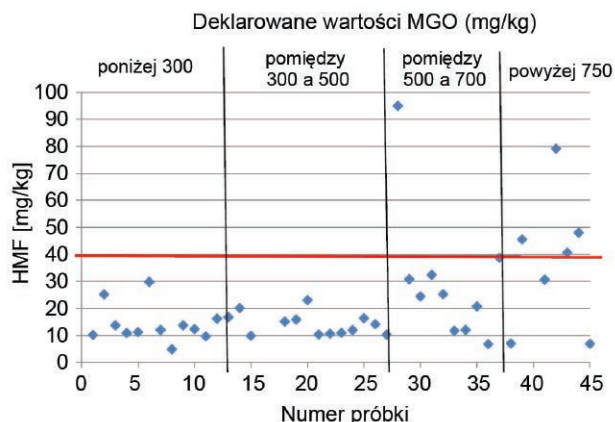
W celu sprawdzenia jakości handlowej wykonano badania zawartości dwóch czynników uwzględnionych w Rozporządzeniu MRiRW dla miodów: HMF (5-hydroksymetylofurfuralu) i LD (wg skali Schade).

Badania próbek przeprowadzono według uznanych metod badawczych, w akredytowanych laboratoriach w Polsce (Laboratorium Badania Jakości Produktów Pszczelich w Zakładzie Pszczelarstwa Instytutu Ogrodnictwa w Puławach) i w Niemczech (Quality Services International GmbH w Bremen). Badania ilości metyloglioksalu wykonano metodą wysokosprawną chromatografię cieczową HPLC (ang. *High-Performance Liquid Chromatography*). Badania zawartości HMF wykonywano za pomocą chromatografii cieczowej, z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-UV) według Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14.01.2009 roku (Dz. U. Nr 17, poz. 94) pkt IV (A) lub za pomocą metody fotometrycznej. Wyznaczenie liczby diastazowej przeprowadzono za pomocą metody Phadebas (według Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 14.01.2009 r. (Dz. U. Nr 17, poz. 94) pkt. IX (A)) lub za pomocą metody fotometrycznej. Badania przeprowadzono w latach 2014-2015.

W opracowaniu wyników pominięto nazwy producentów oraz ich oznaczenia handlowe. Badane próbki podzielono na cztery klasy w zależności od deklaracji ilości MGO: I – poniżej 300, II – pomiędzy 300 a 500, III – pomiędzy 500 a 750 i IV – powyżej 750 mg/kg MGO.

Wyniki badań

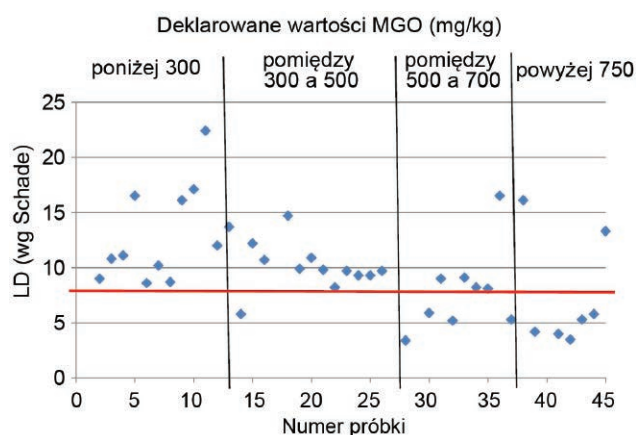
Uzyskane wyniki zawartości HMF w badanych próbkach miodu manuka przedstawiono na rycinie 1. Stwierdzono, że większość próbek miodów wykazywała wartości HMF na poziomie powyżej średnich wartości charakterystycznych dla miodów polskich, czyli powyżej 10. Dla 5 próbek zanotowano wartości przekraczające dopuszczalną wartość – 40 mg/kg.



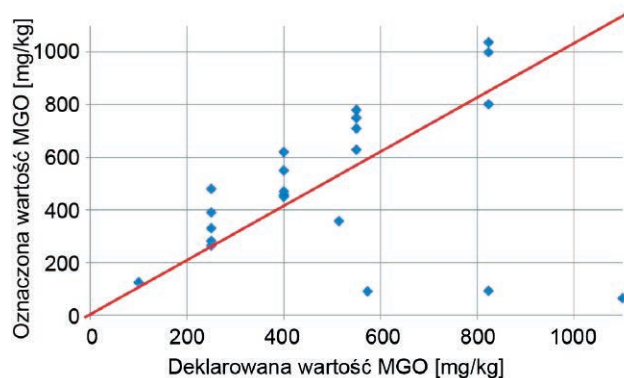
Ryc. 1. Oznaczone wartości HMF dla analizowanych próbek miodów manuka (próbki uporządkowane według deklarowanej wartości MGO)

Należy zwrócić uwagę na fakt, że sytuacja ta nie miała miejsca w przypadku miodów o zawartości MGO poniżej 500 mg/kg miodu, a występowała w grupie miodów o wysokiej zawartości metyloglioksalu, a więc o najwyższej deklarowanej wartości prozdrowotnej. Dla miodów manuka zawierających powyżej 750 mg/kg MGO aż 57% charakteryzowało się zbyt dużą wartością HMF, a więc nie powinny zostać dopuszczone do sprzedaży.

Kolejnym analizowanym parametrem charakteryzującym jakość miodu była liczba diastazowa LD. Uzyskane wyniki przedstawiono na rycinie 2. LD nie powinna być niższa niż 8 (czarna linia). Na tej podstawie spośród badanych miodów aż 10 (ponad 22%) nie powinno być dopuszczonych do sprzedaży. Podobnie jak w omówionym



Ryc. 2. Oznaczone wartości LD dla analizowanych próbek miodów manuka (próbki uporządkowane według deklarowanej wartości MGO)



Ryc. 3. Zgodność rzeczywistej zawartości MGO z deklarowaną przez producenta

wcześniej przypadku (HMF), zdecydowanie gorzej wypadły miody o wysokiej zawartości MGO – dla próbek miodów o zawartości powyżej 750 mg/kg MGO aż 71% nie spełnia wymogu określonego w Rozporządzeniu MRiRW.

Tak niekorzystne wyniki dla miodów o wysokiej zawartości MGO, a więc potencjalnie najsilniej działających prozdrowotnie, są bardzo zastanawiające. Można przypuszczać, że są one przechowywane ponad 2 lata lub też z jakichś powodów podlegają działaniu wysokich temperatur – jedna i druga sytuacja wpływa niekorzystnie na ich jakość.

Pozostaje sprawdzenie, czy w miodach manuka deklarowane przez producenta wartości MGO są zgodne z jego rzeczywistymi wartościami. W tym celu zbadano miody pod kątem zawartości metylogliksalu, porównując 22 próbki miodów 6 różnych producentów obecnych na polskim rynku (dane z lat 2014-2015). Z przeprowadzonych badań wynika, że kierowanie się wysoką zawartością MGO przy zakupie miodu manuka, zadeklarowaną przez

producenta, jest obarczone znacznym ryzykiem. Rycina 3 przedstawia uzyskane wyniki, gdzie punkty znajdujące się poniżej czarnej linii to miody o zaniżonej, deklarowanej zawartości MGO. O ile w przypadku miodów o deklarowanej zawartości MGO poniżej 500 mg/kg miodu zgodność deklaracji ze stanem faktycznym jest 100%, o tyle dla klasy miodów o poziomie MGO mieszczącym się w zakresie między 500 a 750 – 33% deklaracji wprowadza konsumenta w błąd. W klasie miodów o poziomie MGO powyżej 750 mg/kg miodu aż 60% przebadanych próbek charakteryzowała się zbyt małą (w odniesieniu do deklaracji producenta) zawartością metylogliksalu.

Podsumowanie

Po analizie wyników przeprowadzonych badań uważano zależność pomiędzy wielkością deklarowanej przez producenta ilości metylogliksalu (MGO) i jego rzeczywistą ilością w miodzie manuka. W przedziałach, w których deklaracja była powyżej 500 mg/kg, faktyczny poziom metylogliksalu częściej odbiegał od zadeklarowanej wartości niż dla miodów o deklarowanych niższych wartościach MGO.

W klasach miodów o wyższej deklaracji MGO (powyżej 500 mg/kg) jakość handlowa produktów odbiegała od normy (wartości HMF były wysokie, a liczba diastazowa zbyt niska).

Za prawidłowe pod względem wartości metylogliksalu oraz jakości handlowej można uznać miody manuka z oznaczeniem zawartości MGO poniżej 500 mg/kg. Natomiast przy deklaracji MGO powyżej 500 mg/kg zarówno jakość handlowa, jak i zgodność faktycznej ilości metylogliksalu w stosunku do gwarantowanej była niższa (szczególnie dla grupy o deklarowanej zawartości MGO powyżej 750 mg/kg).

Piśmiennictwo

1. Efem S. Clinical observations on the wound healing properties of honey. *Brit J Surgery* 1988; 75(7):679-81.
2. Jull AB, Rodgers A, Walker N. Honey as a topical treatment for wounds. *Cochrane Database Systematic Rev* 2008; (4).
3. Bang LM, Bunting C, Molan P. The effect of dilution on the rate of hydrogen peroxide production in honey and its implications for wound healing. *J Altern Compl Med* 2003; 9(2):267-73.
4. Subrahmanyam M, Sahapure A, Nagane N i wsp. Effects of topical application of honey on burn wound healing. *Ann Burns Fire Disasters* 2001; 14:143-5.
5. Molan PC. The evidence supporting the use of honey as a wound dressing. *Int J Low Extr Wounds* 2006; 5(1):40-54.
6. Maeda Y, Loughrey A, Earle JAP i wsp. Antibacterial activity of honey against community-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (CA-MRSA). *Compl Ther Clin Pract* 2008; 14(2):77-82.
7. Islam A, Khalil I, Islam N i wsp. Physicochemical and antioxidant properties of Bangladeshi honeys stored for more than one year. *BMC Compl Altern Med* 2012; 12:177.
8. Khalil MI, Moniruzzaman M, Boukraâ L i wsp. Physicochemical and antioxidant properties of Algerian honey. *Molecules* 2012; 17(9):11199-215.
9. Al-Mamary M, Al-Meerri A, Al-Habori M. Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutr Res* 2002; 22(9):1041-7.

10. Khalil MI, Alam N, Moniruzzaman M i wsp. Phenolic acid composition and antioxidant properties of Malaysian honeys. *J Food Sci* 2011; 76(6):C921-8.
11. Gethin G, Cowman S. Case series of use of Manuka honey in leg ulceration. *Int Wound J* 2005; 2(1):10-5.
12. Wilczyńska A. Skład chemiczny i właściwości antyoksydacyjne miodu manuka. *Probl Hig Epidemiol* 2013; 94(4):873-5.
13. Stephens JM, Schlothauer RC, Morris BD i wsp. Phenolic compounds and methyloglyoxal in some New Zealand manuka and manuka honeys. *Food Chem* 2010; 120:78-86.

Konflikt interesów

Conflict of interest

Brak konfliktu interesów

None

otrzymano/received: 07.03.2018

zaakceptowano/accepted: 12.04.2018

Adres/address:

*dr hab. inż. Deta Łuczycka, prof. UP
Instytut Inżynierii Rolniczej
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Chelmońskiego 37a, 51-630 Wrocław
tel.: +48 (71) 320-57-38
e-mail: deta.luczycka@upwr.edu.pl