

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗНЫХ ВИДОВ МЕДА В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТА

Н. В. Макарова, доктор химических наук, профессор
Д. Ф. Игнатова, кандидат технических наук

Самарский государственный технический университет
E-mail: dinara-bakieva@mail.ru

Ключевые слова: мед, фенолы, флавоноиды, свободные радикалы, восстанавливающая сила.

Реферат. В результате исследования содержания фенолов, флавоноидов, антирадикальной активности по методу с реактивом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом, восстанавливающей силы по методу с реактивом FRAP (2,4,6-три-(2-пиридил)–1,3,5-триазин) для 11 видов российского меда (каштано-вый, разнотравный, чабрецовый, таежный, горный, подсолнуховый, цветочный, липовый, гречишный, донниковый, луговой) 2017–2018 гг. сбора, закупленных в торговых сетях г. Самары, были выделены наиболее перспективные объекты – мед чабрецовый, гречишный, подсолнуховый, которые можно рекомендовать к использованию не только в качестве самостоятельного дополнительного источника веществ с антиоксидантной активностью в рационе питания россиян, но также для включения в состав рецептур пищевых продуктов в качестве компонента с направленным антиоксидантным функциональным действием.

STUDYING THE POSSIBILITY OF USING DIFFERENT TYPES OF HONEY AS ANTIOXIDANT

N. V. Makarova, Doctor of Chemical Sciences, Professor
D. F. Ignatova, Candidate of Technical Sciences

Samara State Technical University

Key words: honey, phenols, flavonoids, free radicals, restoring power.

Abstract. As a result of the study of the content of phenols, flavonoids, antiradical activity according to the method with 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl reagent, restoring forces according to the method with FRAP reagent (2,4,6-tri-(2-pyridyl)–1,3, 5-triazine) for eleven types of Russian honey: Chestnut, Forbs, Thyme, Taiga, Mountain, Sunflower, Flower, Linden, Buckwheat, Donnikovy, Lugovoi, 2017–2018, purchased in retail chains of Samara, the most promising objects were selected – honey Thyme, Buckwheat, Sunflower, which can be recommended not only for use as an independent additional source of substances with antioxidant activity in the diet of Russians, but also for inclusion in the composition of food products as a component with directed antioxidant functional action.

О меде у потребителя сложилось довольно устойчивое мнение, что он состоит из сахаров (глюкозы, фруктозы, сахарозы) и может использоваться как более полезная замена сахару [1]. Химический состав меда к настоящему моменту в основном и исследовался именно на наличие и количественный состав этих сахаров, а также минеральных соединений – ионов металлов для ответа на вопрос о безопасности употребления меда, соотношение глюкозы, фруктозы, сахарозы [2], физико-химических показателей в зависимости от региона [3–5] и сезона сбора [6]. Кроме того, мед широко используется народной медициной как противомикробное, противовоспалительное, сердечно-сосудистое средство. При этом наличие у меда антимикробных свойств подтверждается и рядом современных исследований. Так, индийские виды коммерческого меда [7–9], отдельные компоненты меда, выделенные коло-

ночной хроматографией [10] или маточное молочко пчел [11] способны подавлять действие бактериальных патогенов.

Однако в последние годы пришло понимание, что в составе меда как продукта, получаемого из растительного сырья – нектара и пыльцы цветов, могут содержаться и фенольные соединения. Исследования последних 10 лет позволили говорить о меде как эффективном антиоксиданте. Это доказано исследованиями *in vitro* для цветочного меда, собранного на территории региона Амазонки (Бразилия) [12], 20 образцов индийского цветочного меда [13], полицветочного и моноцветочного меда из Литвы [14], каштанового меда из Грузии [15], гречишного, липового, рапсового, одуванчикового, золотарникового меда из Польши [16], 22 образцов моноцветочного меда из Непала [17], моноцветочного и полицветочного меда из Чехии [18]. Наличие противоокислительного эффекта подтверждено экспериментами *in vivo* на животных [19]. Результаты ряда испытаний на наличие антиоксидантных и антибактериальных свойств у некоторых сортов меда (клеверного, цитрусового, эвкалиптового [20], коммерческих образцов меда из Малайзии [21], Англии [22], Таиланда [23], Индии [24], эвкалиптового, авокадо, рапсового из Эквадора [25], из Италии [26]) позволили ученым высказать предположение о взаимосвязи этих показателей. Однако антиоксидантные свойства проявляет не только сам мед, наблюдается увеличение антиоксидантной активности при добавлении меда к ряду продуктов: кофе [27], хлебу [28] и т. д.

Целью нашей работы является исследование содержания фенолов, флавоноидов, антирадикальной и антиоксидантной активности в 11 видах меда: каштановом, разнотравном, чабрецовом, таежном, горном, подсолнуховом, цветочном, липовом, гречишном, донниковом, луговом 2017–2018 гг. сбора, закупленных в торговых сетях г. Самары, с целью оценки возможности использования меда в качестве компонента для получения продуктов функционального питания и для переработки в определенные виды пищевых полуфабрикатов с антиоксидантным действием.

Метод мацерации для приготовления экстракта меда. Навеску меда 1 г (для экстракта концентрацией 0,1 г/см³) помещали в колбу с притертой пробкой, добавляли 10 мл 98 %-го этилового спирта, разбавленного водой в соотношении 1:1, выдерживали в термостате при 37 °С в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. Далее отделяли прозрачный слой экстракта центрифугированием на центрифуге в течение 15 мин при скорости 3000 об/мин.

Метод определения общего содержания фенольных веществ. Определение фенольных веществ основано на их способности связываться с белковыми веществами, осаждаться солями металлов, окисляться и давать цветные реакции [29]. Метод был модифицирован для экстракта меда. Калькуляцию фенольных соединений в миллиграммах галловой кислоты (ГК) на 100 г меда проводили по калибровочной кривой (мг ГК/100 г).

Метод определения общего содержания флавоноидов [30]. Метод был модифицирован для экстракта меда. Калькуляцию флавоноидов в миллиграммах катехина (К) на 100 г меда проводили по калибровочной кривой (мг К/100 г).

DPPH-метод (метод определения радикалудерживающей способности с использованием реактива 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила). Одним из способов оценки антиоксидантной активности является колориметрия свободных радикалов. Данный метод основан на реакции стабильного синтетического радикала DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил), растворенного в этаноле, с образцом антиоксиданта, содержащегося в экстракте меда [31]. Чтобы охарактеризовать антиоксидантную активность, существует параметр E_{C50} – это та концентрация экстракта, при которой происходит 50 %-е ингибирование радикала DPPH антиоксидантами, содержащимися в экстракте меда. Торможение реакций окислительного распада происходит тем быстрее и антиоксидантная активность образцов тем выше, чем ниже показатель E_{C50} .

FRAP-метод (метод определения железосвязывающей активности экстрактов). Исследование восстанавливающей силы было проведено по методу M. R. Tahmasbi et al. [32] с модификацией для экстракта меда. Определение железосвязывающей активности проводили по калибровочной кривой (моль Fe^{2+} /1 кг меда).

Фенольные соединения являются одними из самых известных антиоксидантов наряду с витамином С и β -каротином. Для них характерно наличие не только антиоксидантных, но и антиканцерогенных, противовирусных, антибактериальных и т. д. свойств [33]. Хотя фенольные соединения в меде не имеют столь высокого количественного содержания, как для растительного сырья, но даже их небольшие количества позволяют рассматривать мед как продукт с антиоксидантным действием. Результаты определения общего содержания фенольных веществ в 11 видах меда представлены на рис. 1. Все проанализированные образцы меда можно разделить на две группы. В наиболее многочисленную первую группу входят такие виды меда, как каштановый (147 мг ГК/100 г), разнотравный (99 мг ГК/100 г), горный (115 мг ГК/100 г), подсолнуховый (91 мг ГК/100 г), цветочный (125 мг ГК/100 г), липовый (126 мг ГК/100 г), донниковый (139 мг ГК/100 г), луговой (133 мг ГК/100 г). Два вида меда: чабрецовый (234 мг ГК/100 г) и гречишный (203 мг ГК/100 г) – отличаются очень высокими показателями содержания фенолов по сравнению с образцами первой группы. Можно было бы ожидать от меда таежный столь же высоких показателей, т. к. флора тайги отличается большим разнообразием цветущих растений. Однако его показатели самые низкие (67 мг ГК/100 г).

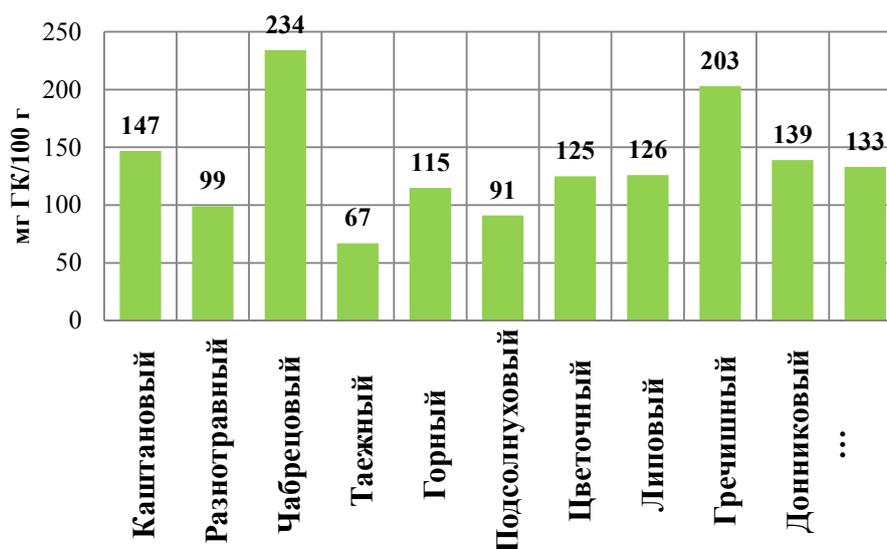


Рис. 1. Общее содержание фенолов в образцах меда

Именно флавоноиды как подкласс фенольных соединений считают ответственными за наличие и уровень антиоксидантной активности растительных систем [33]. Несомненно наличие у флавоноидов также и других видов биологического действия. Результаты определения общего содержания флавоноидов в 11 видах меда представлены на рис. 2. Все виды меда можно условно разделить на два класса: с очень низкими показателями (14–18 мг К/100 г) – каштановый, разнотравный, чабрецовый. Вторая группа – со средними показателями (31–93 мг К/100 г) – таежный, горный, подсолнуховый, цветочный, липовый, гречишный, донниковый, луговой.

Среди различных факторов, вызывающих состояние окислительного стресса в организме человека, самое разрушительное и быстрое действие оказывают свободные радикалы [33]. Одной из самых востребованных методик оценки антирадикальной активности для пищевых продуктов

считается метод, основанный на реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом. Мы использовали этот метод и для определения антирадикальной активности изучаемых видов меда.

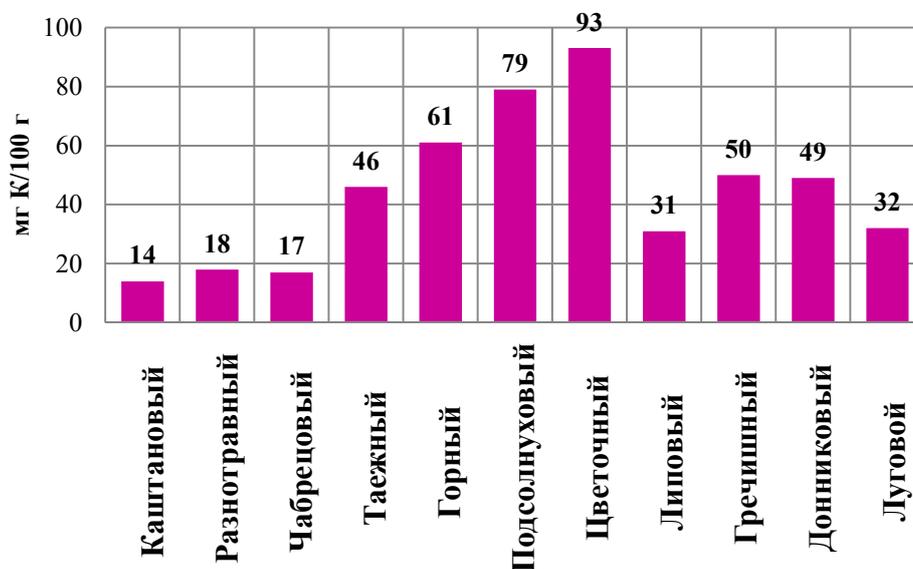


Рис. 2. Общее содержание флавоноидов в образцах меда

Результаты определения антирадикальной активности для 11 видов меда представлены на рис. 3. По данному показателю можно отметить резкое отличие всех изучаемых объектов. Приемлемый уровень антирадикальной активности проявляют такие виды меда, как чабрецовый (190 мг/мл), горный (176 мг/мл), подсолнуховый (194 мг/мл), липовый (206 мг/мл), гречишный (314 мг/мл), донниковый (272 мг/мл), луговой (264 мг/мл). Низкий уровень антирадикальной активности или ее отсутствие проявляют каштановый (810 мг/мл), разнотравный (795 мг/мл), таежный, цветочный мед.

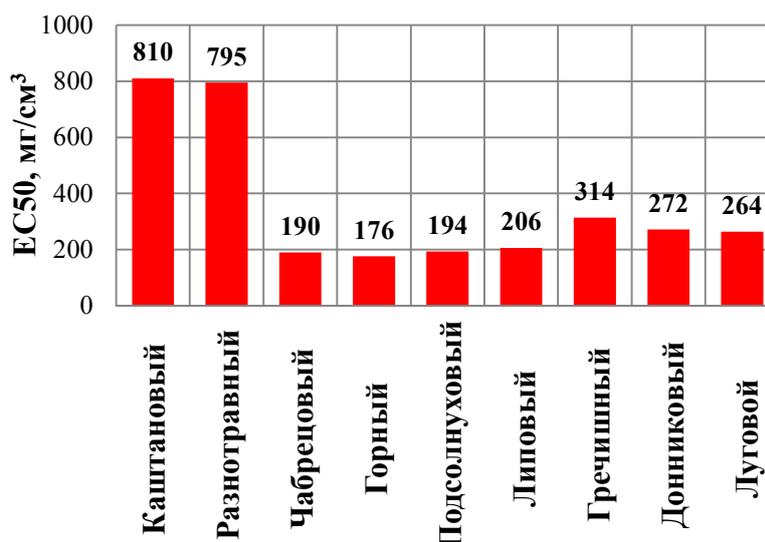


Рис. 3. Антирадикальная активность образцов меда

Восстанавливающая сила – это один из показателей, характеризующих способность антиоксиданта тормозить ингибирование ионами металлов процессов окисления, в том числе и ненасыщенных жирных кислот [33]. Результаты определения восстанавливающей силы для 11 видов меда представлены на рис. 4. Ниже 1 ммоль Fe^{2+} /1 кг этот показатель у меда таеж-

ный (0,72 ммоль Fe²⁺/1 кг), донниковый (0,40 ммоль Fe²⁺/1 кг), луговой (0,81 ммоль Fe²⁺/1 кг). В интервале 1,26–1,80 ммоль Fe²⁺/1 кг находятся значения восстанавливающей силы для меда каштановый, разнотравный, подсолнуховый, цветочный, липовый, гречишный. Несомненными лидерами по уровню показателя FRAP являются мед чабрецовый (2,97 ммоль Fe²⁺/1 кг) и горный (2,43 ммоль Fe²⁺/1 кг).

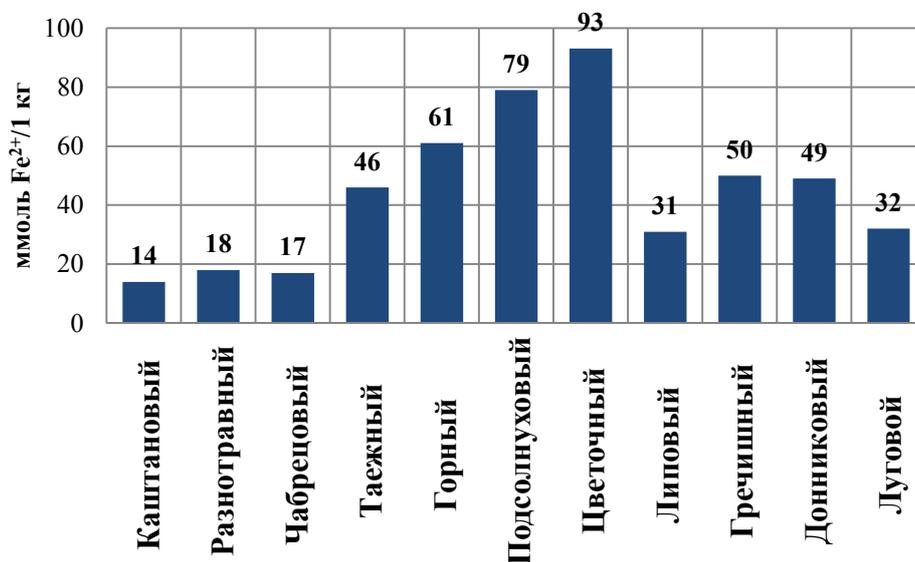


Рис. 4. Значения FRAP для образцов меда

Мед является на данный момент продуктом с очень неоднозначной репутацией. С одной стороны, он имеет огромную армию поклонников среди россиян, которые считают его универсальным продуктом не только с прекрасным сладким вкусом, но и с профилактическим действием против многих заболеваний. С другой стороны, ряд специалистов-диетологов критически относятся к полезным свойствам меда. Укрепляет скептическое отношение к меду огромный объем фальсифицированной продукции на рынке меда. Наши исследования позволяют рассмотреть мед с точки зрения его использования в качестве профилактического средства для предупреждения оксидантного стресса в организме человека и предложить несколько видов меда с достаточно высокими показателями – чабрецовый, гречишный, подсолнуховый. При отсутствии противопоказаний к употреблению меда данный продукт может быть введен как в состав рациона питания человека, так и являться составным элементом рецептур функциональных продуктов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Honey: chemical composition, stability and authenticity* / P. Da Silva, C. Gauche, L. V. Gozaga [et al.] // *Food Chem.* – 2016. – Vol. 196. – P. 309–323.
2. *Dağ B., Sıralı R., Tarakçi Z.* Investigation of some properties of chestnut honey produced in black sea region of Turkey // *Batman Univ. J. Life Sci.* – 2017. – Vol. 7, N 2. – P. 118–123.
3. *Lullah-Deh J.A., Khan M.E., Eneji I. Sh.* Physicochemical characteristics of honey samples from Mambilla Plateau, Nigeria // *J. Biomaterials.* – 2018. – Vol. 2, N 1. – P. 7–11.
4. *Amabye T.G., Mekonen F.* Phytochemical and biochemical composition of wild honey a case study in eastern zone areas in Tigray Ethiopia // *J. Nutr. Health & Food Eng.* – 2016. – Vol. 6, N 4. – P. 487–492.
5. *Prazina N., Mahmutović O.* Analysis of biochemical composition of honey samples from Bosnia and Herzegovina // *Int. J. Res. Appl.* – 2017. – Vol. 5, N 3. – P. 73–78.

6. *Physicochemical* characteristics and microbiological quality of honey produced in Benin / F.E. Azonwade, A. Paraiso, C.P.A. Dossa [et al.] // *J. Food Quality*. – 2018. – DOI: 10.1155/2018/1896057.
7. *Antibacterial* activity of natural and commercial honey – a comparative study / G. Kalidasan, P. Saranraj, V. Ragul, S. Sivasakhi // *Adv. Biol. Res.* – 2017. – Vol. 11, N 6. – P. 365–372.
8. Mahendran S., Kumarasamy D. Antimicrobial activity of some honey samples against pathogenic bacteria // *Int. Lett. Natural Sci.* – 2015. – Vol. 7. – P. 15–20.
9. Fidose A., Nisar A., Dsouza M.R. Evaluation of in vitro antimicrobial activity of Indian honey on burn wound isolates // *J. Chem. and Pharm. Res.* – 2016. – Vol. 8, N 3. – P. 1027–1034.
10. Priya J., Auguskani L. A study to assess the chemical composition and antibacterial properties of honey // *Biomed. Res.* – 2018. – Vol. 29, N 19. – P. 3584–3589.
11. *Inducible* antimicrobial compounds (Halal) production in honey bee larvae (*Apis mellifera*) from *Rumaida*, Taif by injecting of various dead microorganisms extracts / A.-E. Farouk, N. T. Ahamed, O. Alzahrani [et al.] // *J. Appl. Biol. & Biotechnol.* – 2017. – Vol. 5, N 2. – P. 23–29.
12. *Antioxidant* activity and physicochemical characteristics of honey from the eastern Amazon region, Brazil / A.M.P. Bandeira, V.V. Gomes, A.A. Vasconcelos [et al.] // *Acta Amazonica*. – 2018. – Vol. 48, N 2. – P. 158–167.
13. *Study* on the physicochemical parameters, phenolic profile and antioxidant properties of Indian honey samples from extrafloral sources and multi floral sources / M.V. Reshma, S. Shyma, T.M. George [et al.] // *Int. Food Res. J.* – 2016. – Vol. 23, N 5. – P. 2021–2028.
14. Kretavičius J., Kurtinaitienė B., Buckiūniene V. Influence of non-phenolic compounds of honey on antioxidant capacity // *Vet. Med. Zoot.* – 2016. – Vol. 73, N 95. – P. 82–87.
15. *Antioxidant* activity of chestnut honey produced in Western Georgia / M. Kharadze, N. Abashidze, I. Djaparidze [et al.] // *Bull. Georg. Nat. Acad. Sci.* – 2018. – Vol. 12, N 2. – P. 145–151.
16. *Antioxidant* activity as biomarker of honey variety / M. Dżugan, M. Tomczyk, P. Sow, D. Grabek-Lejko // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – P. 69.
17. *Antioxidant* properties of honey from different altitudes of Nepal Himalayas / B. P. Neupane, K. P. Malla, A. Kaundinnayana [et al.] // *Pol. J. Food Nutr. Sci.* – 2015. – Vol. 65, N 2. – P. 87–91.
18. Halouzka R., Tarkowski P., Zeljković S. Č. Characterisation of phenolics and other quality parameters of different types of honey // *Czech. J. Food Sci.* – 2016. – Vol. 34, N 3. – P. 244–253.
19. *Influence* of intravenous Egyptian fennel honey infusion on the antioxidant activities and some haemo-indices in healthy goats / M.A.-E. Mooty, N.A.E. Nisar, N.M. Wahba [et al.] // *Int. J. Complement & Alt. Med.* – 2018. – Vol. 11, N 5. – P. 281–286.
20. *Antibacterial* and antioxidant activities of different varieties of locally produced Egyptian honey / A.M. El-Borai, G.A. Youssef, D.A. Ghareeb, M.M. Abdel-Tawab // *Egypt. J. Bot.* – 2018. – Vol. 58, N 1. – P. 97–107.
21. *Antioxidant* properties and inhibitory effects of Trigona honey against *Staphylococcus aureus* planktonic and biofilm cultures / W.J. Ng, Y.J. Chan, Z.K. Lau [et al.] // *Int. J. Geomate*. – 2017. – Vol. 13, N 37. – P. 28–33.
22. Kirkpatrick G., Nigam P.S., Owusu-Apenten R. Total phenols, antioxidant capacity and antibacterial activity of Manuka honey chemical constituents // *J. Adv. Biol. & Biotechnol.* – 2017. – Vol. 15, N 4. – P. 1–7.
23. *Predictive* mathematical modeling for EC₅₀ calculation of antioxidant activity and antibacterial ability of Thai bee products / R. Suriyatem, R.A. Auras, P. Intipunya, P. Rachtanapun // *J. Appl. Pharm. Sci.* – 2017. – Vol. 7, N 9. – P. 122–133.
24. Saha A., Mandal Sh. In vitro assessment of two commercial honey samples for antibacterial and antioxidant activities // *Austin J. Trop. Med. Hyg.* – 2015. – Vol. 1, N 1. – P. 1002.

25. *Influence* of botanical origin and chemical composition on the protective effects against oxidative damage and the capacity to reduce in vitro bacterial biofilms of monofloral honeys from the Andean region of Ecuador / M. García-Tenesaca, E. S. Navarrete, G. Iturralde [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2018. – Vol. 19. – P. 45.

26. *The composition* and biological activity of honey: a focus on manuka honey / J. M. Alvarez-Suarez, M. Gasparrini, T. Y. Forbes-Hernández [et al.] // *Foods.* – 2014. – Vol. 3. – P. 420–432.

27. *Celep E., Yeşilada E.* Influence of honey addition on the bioaccessibility of phenolic contents and antioxidant capacities of different coffee types // *Marmara Pharm. J.* – 2017. – Vol. 21, N 4. – P. 906–914.

28. *Evaluation* of antioxidant activity and flavonoid composition in differently preserved bee products / V. Čeksteryte, B. Kurtinaitiene, P. R. Venskutonis [et al.] // *Czech. J. Food Sci.* – 2016. – Vol. 34, N 2. – P. 133–142.

29. *Kökeni G.T., Özellikleri F.A.* Botanic origin, various physicochemical and antioxidant properties of honey samples from Giresun, Turkey // *J. Biol. & Chem.* – 2016. – Vol. 44, N 3. – P. 209–215.

30. *Total phenols* and antioxidant activities of natural honeys and propolis collected from different geographical regions of Ethiopia / D. Sime, M. Atlabachew, M. Redi-Abshiro, T. Zewde // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2015. – Vol. 29, N 2. – P. 163–172.

31. *Polyfloral*, linden and acacia honeys with dried cherries after three months of storage – antioxidant and sensory evaluation / J. J. Vulić, J. M. Čanadanović-Brunet, G. S. Četković [et al.] // *Apteff.* – 2015. – Vol. 46. – P. 103–114.

32. *Tahmasbi M.R., Khoshayand M.R., Shirvani G.H.* Determination of the total antioxidant potential in Iranian honey, as well as their radical scavenging activity // *Bull. Envir., Pharmacol. and Life Sci.* – 2015. – Vol. 4, N 8. – P. 43–47.

33. *Antioxidant* capacity determination in plants and plant-derived products: a review / A. M. Pisochi, A. Pop, C. Cimpeanu, G. Predoi // *Oxid. Med. and Cell. Long.* – 2016. – DOI: 10.1155/2016/9130976.