УДК 621.317.7

А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин, А.А. Нагих

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЁДА АЛТАЙСКОГО КРАЯ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Образцы мёда Смоленского района Алтайского края (52º 15´с.ш. и 85º 08´ в.д., мёдосбор 2013 г.) были исследованы в диапазоне температур от –100 до + 70 ^{0}С методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе модели Shimadzu-60 фирма Shimadzu (Япония) и термомеханического анализа на приборе ДМА 982, соединенным с термоанализатором DuPont 1090 (США, DuPont) для определения температуры начала размягчения (плавления) по методу Вика. Для исследования были взяты образцы монофлёрного мёда (Onobrychis), полифлерного (Onobrychis+Melilótusofficinális), переработанной сахарозы, сахарного сиропа. Органолептическая оценка образцов по вкусу и запаху, консистенции и цвету показала, что все образцы имеют вкус и запах, свойственный мёду. Для сравнения образцов были выделены три области: I) от –20 до +5 ^{0}С (образование эвтектик); II) от + 5 до + 20 ^{0}С (плавление) и III) от + 20 до + 70 ^{0}С (гомогенизация). Установлены отличия в форме кривой ДСК, температур фазовых переходов и величин тепловых эффектов в зависимости от происхождения образцов, что дает основание использовать метод ДСК при идентификации происхождения образцов мёда.

Мёд, идентификация, метод дифференциальной сканирующей калориметрии, метод термомеханического анализа.

Введение

Вследствие всевозрастающих масштабов фальсификации мёда были внесены изменения в Кодекс Алиментариус [1] и Директиву Евросоюза [2]. Появление этих изменений связано с массовым использованием высокофруктозного кукурузного сиропа (ВФКС), который по себестоимости в два раза дешевле тростникового сахара и использованием ультрафильтрации мёда китайскими производителями для маскировки его географического происхождения. Для определения степени фальсификации мёда ВФКС используют определение соотношения распространенности изотопов ^{13}С/^{12}С [3].

В последнее время для идентификации мёда все чаще применяют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Так, при исследовании подлинности мёда (Lavandula , Robinia и пихты) и промышленных сахарных сиропов использовали такие параметры, как температура стеклования (Tg), энтальпия плавления, и изменение ёмкости. Сиропы и мёды показали значительные различия по этим показателям [4, 5].

При оценке качества отечественных образцов мёда исходят из органолептических и физико-химических показателей, а при возникновении разногласий дополнительно проводят определения свободной кислотности, электропроводности и массовой доли пролина [6].

Недобросовестные производители мёда в Алтайском крае для фальсификации используют подкормку пчел сахарным сиропом или патокой, применяют плавление закристаллизовавшегося мёда для представления его «майским», или представление эспарцетового мёда «горным».

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения методов ДСК и термомеханического анализа для идентификации подлинности и происхождения мёда алтайских производителей.

Объект и методы исследования

Для исследования были взяты следующие образцы мёда (Смоленский район Алтайского края, 52º 15´северной широты и 85º 08´ восточной долготы, мёдосбор 2013 г.):

– образец № 1 мёд июньский (монофлёрный, Эспарцет посевной, или виколистный *Onobrychis*, 2013 г.), закристаллизовавшийся, влажностью 18,2 %.

– образец № 2 луговой мёд (полифлёрный, июль 2013 г.), закристаллизовавшийся, влажностью 19,1 %.

– образец № 3 луговой мёд (полифлёрный, август 2013 г.) с подкормкой пчел сахарозой, влажностью 18,3 %.

– образец № 4 мёд гипермаркета Лента, жидкий (лето 2012 года) – предположительно китайского происхождения, влажностью 19,0 %.

– образец № 5 – мёд полифлёрный (эспарцет *Onobrychis* + донник *Melilótusofficinális*), влажностью 17,9 %.

– образец № 6 – сахарный сироп, полученный растворением 50 г сахарозы в 11 г воды, влажностью 18,0 %.

Исследование фазовых переходов производилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе модели Shimadzu-60 фирмы Shimadzu (Япония) при следующих условиях. Использовался азот 99,9 % степени чистоты и

пропускался со скоростью ~40 см^3/мин. Прибор был прокалиброван по индию (температура плавления 156,6 °С, теплота плавления 28,45 Дж/г). Образцы массой 6–12 мг взвешивались в алюминиевых чашечках и закрывались герметически. Пустая герметически закрытая чашечка использовалась для сравнения. Ячейка охлаждалась жидким азотом до температуры –100 °С, выдерживалась при этой температуре 5 минут, а затем нагревалась со скоростью 10 град в минуту до температуры 100 °С. Опыты проводились в четырехкратной повторности.

Термомеханический анализ проводился на приборе ДМА 982, соединенном с термоанализатором DuPont 1090 (США, DuPont). Прибор использовался для определения температуры начала размягчения (плавления) по методу Вика [7]. Температуру размягчения по Вика определяли вдавливанием в образец иглы с круглым сечением (торец цилиндра) при фиксированной температуре и определенной глубине вдавливания. Данные полученные при испытании, отражают размягчение материала при определенных температурах и нагрузках. В ходе испытаний образец устанавливают на подложке, игла подводится к поверхности. Температура повышается с постоянной скоростью, при вдавливании иглы в образец на 1 мм фиксируется температура, которая и принимается за температуру размягчения по Вику.

Результаты и их обсуждение

Органолептическая оценка образцов по вкусу и запаху, консистенции и цвету показала, что все образцы имеют сладкий без посторонних привкусов вкус, запах сильно выраженный, свойственный мёду, отличия по консистенции (жидкая, вязкая, очень вязкая, плотная) связаны с разным составом сахаров, а по цвету (светло-янтарный, темный, светло-желтый) зависят от растений, с которых был собран мёд.

На рис.1 представлены кривые ДСК образцов мёда № 1–4.

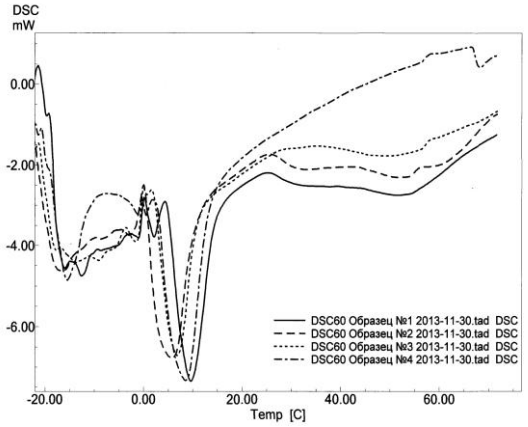

Рис. 1. Сравнительный анализ кривых ДСК образцов мёда № 1–4

Из сопоставления данных ДСК следует, что образцы № 1 и 2, из одной пасеки без подкормки сахарозой имеют близкие по форме кривые, и отличаются от образцов 3 (с подкормкой сахарозой) и № 4 (КНР).

Сопоставление кривых ДСК образцов мёда № 1 (эспарцет), 5 (эспарцет + донник) и 6 (сахарный сироп) приведено на рис. 2.

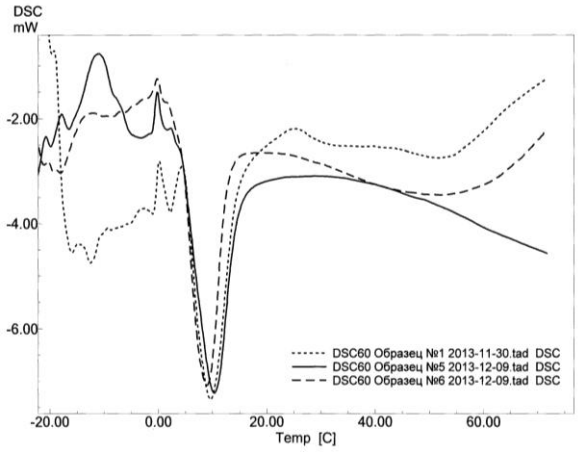

Рис. 2. Сравнительный анализ кривых ДСК образцов мёда № 1, 5 и сахарного сиропа № 6

Из представленных данных следует, что образцы отличаются по виду формы кривой, что можно связать с различием в составе.

Для проведения более детального анализа разделим исследованный диапазон температур на три части: I) от –20 до +5 °С; II) от + 5 до + 20 °С и III) от + 20 до + 70 °С.

Прежде всего отметим, что физические свойства мёда варьируются в зависимости от содержания воды, типа флоры, используемой для его производства, температуры и состава сахаров. Свежий мёд – это пересыщенная жидкость, содержащая больше сахаров, чем может растворить в воде при данной температуре окружающей среды. При комнатной температуре, из мёда, как из переохлажденной жидкости, в осадок выпадает глюкоза в виде моногидрата. В итоге образуется суспензия кристаллов глюкозы в растворе фруктозы и других ингредиентов [8].

В составе мёда преобладают моносахариды фруктоза (в среднем – 38,2 %) и глюкозы (в среднем – 31 %); 11 дисахаридов (в том числе сахароза, мальтоза, изомальтоза, мальтулоза, тураноза и койибиноза(~ 9 %). Есть также не менее 12 три- и олигосахаридов (в том числе эрлоза, синдероза и паноза (~ 4,2 %), образованные в результате неполного распада высших сахаридов, присутствующих в нектаре и пади [9].

Связи с этим физические свойства мёда должны определяться, главным образом поведением фруктозы и глюкозы и их растворов (твердых и жидких с полисахаридами).

Температура плавления кристаллизованного мёда находится между 40 и 50 °С, в зависимости от его состава. Ниже этой температуры, мёд может быть в метастабильном состоянии [10].Скорость

кристаллизации зависит прежде всего от соотношения фруктозы к глюкозе. Меда с очень высокой массовой долей глюкозы кристаллизуются сразу же после качки, в то время как мёд с низкой массовой долей глюкозы, не кристаллизуется [11].

Поскольку мёд обычно существует ниже его точки плавления, то он является переохлажденной жидкостью. При –20 °С мёд твердеет. Температура стеклования мёда находится в диапазоне от –42 до –51 °С. Ниже этой температуры мёд становится аморфным твердым веществом [5].

Все изученные образцы характеризуются влажностью 18–19 %, поэтому при рассмотрении их фазовых превращений можно использовать данные по диаграммам состояния вода–углевод (глюкоза, фруктоза, сахароза) в такой же области концентраций. Из литературных данных известно, что бинарные диаграммы состояния этих углеводов с водой аналогичны. В данной части диаграммы состояния (около 20 % воды) в области отрицательных температур присутствует только стеклообразная фаза. При нагревании в точке температуры стеклования она переходит в перенасыщенный раствор (сахароза + вода, дигидрат глюкозы + вода или фруктоза + вода), который при дальнейшем нагревании гомогенизируется, превращаясь в насыщенный раствор.

Рассмотрим поведение образцов в первой области. Данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовые превращения образцов мёда
в диапазоне температур от –20 до +5 °С

Образец мёда	Температура начала, максимума и окончания фазового перехода °С, и тепловой эффект Дж/г	ТМА, температура начала размягчения и диапазон размягчения, °С	Эвтектическая температура системы углевод-вода, °С [12]	Углевод Tg, [13]
Эспарцет	–12,4 ... –0,1 ... 2,2	–	фруктоза –9	фруктоза –55,0
Эспарцет + донник	–15,5 ... –11,00 ... –6,55	–	–	глюкоза –54,1
Полифлёрный	–17,1 ... –2,3	–25,5 ... – 8	сахароза –14	сахароза –41,0
Полифлерный + сахароза	–17,7 ... –13,58 ... –9,01 ... –1,63	–13 ... 35	–	глюкоза : фруктоза 1 : 1 –52,8
Китайский	–17,7 ... –15,4 ... –11,1(8,6) ... –1,2 ... 0,6	–30 ... –8	–	–
Сахарный сироп	–22,8 ... –18,3 ... –14,4	–	–	–

Из представленных данных следует, что поведение образцов мёда в изученном диапазоне нельзя представить как поведение простых эвтектических смесей воды с углеводами. И в то же время каждая кривая ДСК индивидуальна в этом диапазоне температур. Следует отметить также, что данные ТМА, полученные для ряда образцов мёда не коррелируют с данными по определению температуры стеклования.

Результаты анализа второго диапазона температур, где происходит процесс плавления образцов, представлен в табл. 2.

Из данных таблицы следует, что состав цветоносов влияет на параметры эндоэффекта, как и подкормка пчел сахарозой, – т.е. и вторая область чувствительна к составу флоры для производства мёда.

Третья область находится при температуре выше + 20 °С и она характеризует процесс окончательной гомогенизации мёда. Результаты анализа кривых ДСК сведены в табл. 3.

Таблица 2

Фазовые превращения образцов мёда
в диапазоне температур от +5 до +20 °С.

Образец мёда	Температура начала, максимума и окончания фазового перехода, °С	Тепловой эффект, Дж/г
Эспарцет	5,0 ... 9,7 ... 15,1	–16,3
Эспарцет + донник	4,2 ... 10,3 ... 14,7	–18,3
Полифлёрный	0,5 .. 5,9 ... 11,1	–20,7
Полифлерный + сахароза	2,2 ... 7,0 ... 11,7	–16,7
Китайский	2,9 ... 8,5 ... 13,4	–20,1
Сахарный сироп	4,2 ... 8,9 ... 12,8	–18,3

Таблица 3

Фазовые превращения образцов мёда
в диапазоне температур от +20 до +70 °С

Образец мёда	Температура начала, максимума и окончания фазового перехода, °С	Тепловой эффект, Дж/г
Эспарцет	28,2 ... 51,7 ... 67,1	15,7
Эспарцет + донник	отсутствует	
Полифлёрный	26,6 ... 51,6 ... 70,6	17,8
Полифлерный + сахароза	36,1 ... 50,0 ... 60,7	7,6
Китайский	отсутствует	
Сахарный сироп	26,4 ... 52,0 ... 71,6	18,7

Из представленных данных следует, что максимальный тепловой эффект наблюдается в случае сахарного сиропа. Эффект не наблюдается в случае образца (эспарцет + донник) и китайского. Можно предположить, что это связано с наличием высокой доли фруктозы в образцах. Если же образец меда производства КНР искусственного происхождения, то его могли приготовить на основе высокофруктозного кукурузного сиропа марок HFCS-42, HFCS-55 или HFCS-90. Однако окончательный вывод о фальсификации можно будет сделать после дополнительных исследований.

Выводы

Таким образом, показана принципиальная возможность использования области температур от –20 до +70 °С для идентификации происхождения мёда методом ДСК. Этот метод целесообразно использовать при дополнительной экспертизе подлинности образцов мёда, когда будет предоставлена возможность провести сравнительный анализ арбитражного образца-свидетеля и опытного образца. Данное обстоятельство связано с тем, что кривые ДСК образцов меда индивидуальны не только в области температуры стеклования, но и в области образования эвтектических смесей и процессов плавления и гомогенизации.

Список литературы

1. Мёд, сахара, какао-продукты и шоколад: [сб. стандартов : пер. с англ.] / всемир. орг. здравоохранения, Продовольств. и с.-х. орг. ООН; науч. ред.: А.В. Рыжакова, Е.П. Медведева – М.: Весь Мир, 2007. – 47 с.
2. Council Directive 2001/110/ EC of 20 December 2001 relating to honey // 12.1.2002 EN Official Journal of the European Communities L 10/47.
3. AOAC official method 978.17. AOAC Official Methods of Analysis 19th ed. (2012).
4. Cordella, C. Use of differential scanning calorimetry (DSC) as a new technique for detection of adulteration in honeys. Study of adulteration effect on honey thermal behavior / C. Cordella, J.-F. Antinelli, C. Aurieres, J.-P/ Faucon, D. Cabrolbass, N. Sbirrazzuoli // J. Agric. Food Chem. – 2002. – Vol. 50. – P. 203−208.
5. Kántor, Z. Glass transition temperature of honey as a function of water content as determined by differential scanning calorimetry / Z. Kántor, G. Pitsi, J. Thoen // J. Agric. Food Chem. – 1999. – Vol. 47 (6). – P. 2327–2330.
6. ГОСТ Р 54644-2011. Мёд натуральный. Технические условия. Введен с 01.01.2013. М., ФГУП «Стандартинформ» – 16 с.
7. ГОСТ 15088-83. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. Дата введения 01/01/1985.
8. Definition of Honey and Honey Products Approved by the National Honey Board June 15, 1996, Updated September 27, 2003. – Режим доступа: http://www.honey.com/images/downloads/honeydefs.pdf (дата обращения: 9 ноября 2014 г.).
9. White J.W. Jr., ReithofM. L., SubersM. H., KushnirI. 1962, U.S. Dept. of Agriculture Technical bulletin 1261: 1–124.
10. Root, A.I. The ABC and XYZ of Bee Culture / A.I. Root, E.R. Root. – Kessinger Publishing, 2005. – P. 355.
11. Tomasik, P. Chemical and functional properties of food saccharides / P. Tomasik. – CRC Press, 2004. – P. 74.
12. Wlasta, P. Physical Chemistry of Food / P. Wlasta. – N.Y., M. Dekker, 2003. – P. 545.
13. Cruz, I.B. Dynamic mechanical thermal analysis of aqueous sugar solutions containing fructose, glucose, sucrouse, maltouse and lactouse / I.B. Cruz, J.C. Oliveira, W.M. MacInnes // International Journal of food science and technology . – 2001. – Vol. 36, № 5. – PP. 539–550.

Бийский технологический институт (филиал),
ФГБОУ ВПО Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова,
659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.
Тел.: +7 (3854) 43-22-85,
e-mail: info@bti.secna.ru

SUMMARY

A.L. Vereshchagin, N.V. Bychin, A.A. Nagih

IDENTIFICATION OF HONEY FROM THE ALTAI TERRITORY USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THERMOMECHANICAL ANALYSIS

The samples of honey from the Smolensk region of the Altai territory (52º15' N. 85º08' E., 2013) were studied in the temperature range from -100°C to +70°C with differential scanning calorimetry using the Shimadzu-60 device (Japan, Shimadzu) and the thermo-mechanical analysis using the DMA 982 device connected with DuPont 1090 thermal analyzer (USA, DuPont) to determine the initial softening temperature applying the Wick's method. The samples of mono-flora (Onobrychis) and poly-flora (Onobrychis+Melilótusofficinális) honey, as well as processed sucrose and sucrose syrup have been studied. Organoleptic evaluation of samples for taste, smell, texture and color showed that all samples had a distinctive taste and smell of honey. To compare the samples, three different stages were defined: 1. (eutectic formation) from -20°C to +5°C; 2.(melting) from +5°C to +20°C; 3. (homogenization) from +20°C to +70°C. It has been established that the shape of the DSC curves, phase transition temperatures and the thermal effect depend on the origin of the samples, which provides ground for using the DSC method. The differences in the form of DSC curves, phase transition temperatures and thermal effect values have been determined depending on the sample origin. This result gives ground to use the DSC method to identify the origin of honey samples.

Honey, identification, the method of differential scanning calorimetry, the method of thermal mechanical analysis.

References

1. Codex Alimentarius. Honey, Sugars, Cocoa Products and Chocolates [Russ. ed.: Ryzhakova A.V., Medvedeva E.P. *Kodeks Alimentarius. Med. Sakhar. Kakao-produkty i shokolad*. Moscow, Publ. "Ves' mir", 2007. 48 p.

2. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey // 12.1.2002 EN Official Journal of the European Communities L 10/47.

3. AOAC official method 978.17. AOAC Official Methods of Analysis 19th ed. (2012).

4. Cordella C., Antinelli J.-F., Aurieres C., Faucon J.-P., Cabrolbass D., Sbirrazzuoli N. Use of differential scanning calorimetry (DSC) as a new technique for detection of adulteration in honeys. 1. Study of adulteration effect on honey thermal behavior. *J. Agric. Food Chem*, 2002, no. 50, pp. 203−208.

5. Kántor Z., Pitsi G., Thoen J. Glass transition temperature of honey as a function of water content as determined by differential scanning calorimetry. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, no. 47 (6), pp. 2327–2330. doi:10.1021/jf981070g.

6. *GOST R 54644-2011. Med natural'nyi. Tekhnicheskie usloviia* [State Standard R 54644-2011. Honey natural. Technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 16 p.

7. *GOST 15088-83. Plastmassy. Metod opredeleniya temperatury razmyagcheniya termoplastov po Vika* [State Standard 15088-83. Plastics. A method of determination of temperature of a softening of thermolayers on Vick]. Moscow, Standartinform Publ., 1991. 7 p.

8. *Definition of Honey and Honey Products Approved by the National Honey Board June 15, 1996* Updated September 27, 2003. Available at: http://www.honey.com/images/downloads/honeydefs.pdf (Accessed 9 November 2014).

9.White J.W. Jr., Reithof M. L., Subers M. H., Kushnir I. 1962, *U.S. Dept. of Agriculture Technical bulletin* 1261: 1-124.

10. Root, A. I. and Root, E. R. *The ABC and XYZ of Bee Culture* . Kessinger Publishing., 2005, p. 355.

11. Tomasik, Piotr *Chemical and functional properties of food saccharides*, CRC Press, 2004, p. 74.

12. Wlasta P. *Physical Chemistry of Food*, N.Y.; M. Dekker, 2003, p. 545.

13. Cruz I.B., Oliveira J.C., MacInnes W.M. Dynamic mechanical thermal analysis of aqueous sugar solutions containing fructose, glucose, sucrouse, maltouse and lactouse, *International Journal of food science and technology*, 2001, v.36, no.5, pp.539-550.

Biysk Technological Institute (Branch)
Altai State Technical University of I.I. Polzunov,
27, Trofimova, Biysk, Altay territory, 659305 Russia.
Phone: (3854) 43-22-85,
e-mail: info@bti.secna.ru

Дата поступления: 12.11.2014