

JOLANTA TOMASZEWSKA-GRAS, JACEK KIJOWSKI

Katedra Zarządzania Jakością Żywności
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

ZASTOSOWANIE RÓŻNICOWEJ KALORYMETRII SKANINGOWEJ DSC DO OCENY WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNOMICZNYCH MIODU PSZCZELEGO I SUBSTANCJI STOSOWANYCH DO JEGO FAŁSZOWANIA

Streszczenie. Miód jest produktem popularnym, wytwarzanym przez pszczoły, a jednocześnie stosunkowo drogim, dlatego jest stale przedmiotem zafalszowań. Celem pracy było przeprowadzenie pilotowych badań nad możliwością zastosowania techniki różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC do oceny autentyczności miodów pszczelich. Metoda ta polega na pomiarze energii cieplnej pochłanianej lub uwalnianej przez materiał w wyniku zachodzącej w nim przemiany. W pracy badano zjawisko przejścia szklistego, zachodzące w miodzie i substancjach służących do jego fałszowania: miodzie sztucznym i roztworze sacharozy. Analizie poddano takie parametry, jak temperatury przemiany szklistej T_g ($T_{g\text{on}}$, $T_{g\text{mid}}$, $T_{g\text{off}}$) oraz zmiana współczynnika ΔC_p . W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że wraz ze zwiększającą się ilością dodanego roztworu sacharozy obniża się temperatura przejścia szklistego. Odnotowano również różne wartości współczynnika ΔC_p . Zaobserwowano, że zmieszanie prób miodu naturalnego i sztucznego powoduje podwyższenie temperatury przejścia szklistego i obniżenie temperatury topnienia. Dalszych, szczegółowych badań wymaga potwierdzenie, czy analizowane zjawisko przejścia szklistego może być wykorzystane do oceny zafalszowań miodów.

Słowa kluczowe: miód, zafalszowania, DSC, przejście szkliste, temperatura przejścia szklistego

Wstęp

Naturalny miód to produkt spożywczy wytwarzany przez pszczoły, który charakteryzuje się określonymi cechami organoleptycznymi oraz bogatym składem chemicznym wpływającym na jego właściwości odżywcze i lecznicze. Ze względu na cenne właściwości biologiczne niezwykle ważne jest zachowanie odpowiedniej jakości miodu. Unikalne właściwości miodu oraz jego stosunkowo wysoka cena sprawiają, iż staje się on przedmiotem nieuczciwych praktyk. Fałszowanie miodu wiąże się zarówno z nieprawi-

dłowym jego oznakowaniem, jak i ze zmianą jego składu, polegającą najczęściej na dodaniu takich substancji, jak: syrop cukrowy, melasa, skrobia, syrop ziemniaczany czy też sztuczny miód. Dopuszczalny poziom zawartości wody, fruktozy i glukozy oraz sacharozy w miodach określa Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 lutego 2004 roku (ROZPORZĄDZENIE... 2004). Zgodnie z nim zawartość wody w miodzie nie może przekroczyć 20%, fruktozy i glukozy nie może być mniej niż 60% w miodzie nektarowym i 45% w miodzie spadziowym i spadziowo-nektarowym, natomiast sacharozy – nie więcej niż 5%. Dodatek tego typu substancji nie jest łatwy do wykrycia organoleptycznie, dlatego opracowano szereg metod laboratoryjnych pozwalających na ich wykrycie. Najczęściej jednak metody te są czasochłonne i umożliwiają wykrycie tylko jednego rodzaju dodanych substancji, stąd poszukuje się metod bardziej uniwersalnych pokazujących wpływ dodanych substancji na właściwości fizyczno-chemiczne produktu. Jedną z takich metod może być różnicowa kalorymetria skaningowa, która umożliwi zbadanie właściwości termodynamicznych zmieniających się wraz ze zmianą składu chemicznego badanej substancji. W miodzie i roztworach cukrów możliwe jest obserwowanie różnych zjawisk zachodzących pod wpływem zmieniającej się temperatury. Jednym z nich jest zjawisko przejścia szklistego, które jest charakterystyczne dla substancji występujących w stanie amorficznym.

Celem pracy było przeprowadzenie pilotowych badań nad możliwością zastosowania techniki DSC do oceny autentyczności miodów pszczelich.

Material i metody

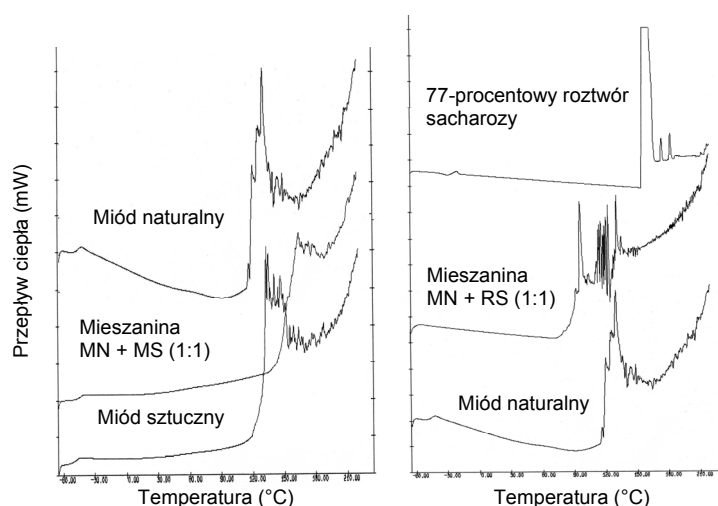
Analizie poddano próby miodu naturalnego akacjowego pobrane bezpośrednio od pszczelarza, próby roztworu sacharozy (o zawartości 33% wody), próby mieszaniny miodu z roztworem sacharozy oraz mieszaniny miodu z miodem sztucznym. Badano następujące próby:

- miód pszczeli nektarowy, akacjowy,
- miód sztuczny płynny „Huzar”,
- 77-procentowy roztwór sacharozy,
- mieszaninę miodu pszczelego i sztucznego (1:1),
- mieszaninę miodu pszczelego i roztworu sacharozy (1:1),
- mieszaninę miodu pszczelego i roztworu sacharozy (2:1),
- mieszaninę miodu pszczelego i roztworu sacharozy (3:1).

Stosowaną metodą badawczą była różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), za pomocą której badano zjawisko przejścia szklistego i określano: temperaturę przejścia szklistego T_g ($T_{g_{on}}$, $T_{g_{mid}}$, $T_{g_{off}}$) oraz zmianę ciepła właściwego ΔC_p ($J/g \cdot ^\circ C$). Współczynnik ΔC_p jest wyznaczany automatycznie jako zmiana ciepła właściwego w temperaturze $T_{g_{mid}}$. Badania przeprowadzano w zakresie temperatur od $-65^\circ C$ do $200^\circ C$ przy prędkości ogrzewania $10^\circ C/min$. Próby o masie około 10 mg naważano w aluminiowych naczynkach o pojemności 20 μl . Analizę termiczną przeprowadzano w aparacie DSC 7 firmy Perkin Elmer.

Wyniki

Rysunek 1 przedstawia analizę termiczną prób: miodu naturalnego, miodu sztucznego, 77-procentowego roztworu sacharozy oraz ich mieszanin przeprowadzoną w zakresie temperatur od -65 do 220°C . Na wszystkich termogramach widoczne są dwa zjawiska: pierwsze z nich to przejście szkliste, występujące w zakresie temperatur od $-48,32$ do $-44,32^{\circ}\text{C}$, druga przemiana, w postaci bardzo szerokiego i wysokiego pików to proces karmelizacji cukrów, zachodzący w zakresie temperatur od 112 do 220°C . W przypadku miodu naturalnego proces ten rozpoczynał się w temperaturze 112°C , w miodzie sztucznym – w podobnej temperaturze: 116°C . Zmieszanie obu miodów w stosunku 1:1 spowodowało podwyższenie punktu topnienia cukrów do temperatury 138°C .



Rys. 1. Termogramy DSC miodu naturalnego, miodu sztucznego, 77-procentowego roztworu sacharozy oraz ich mieszanin (1:1) w zakresie temperatur od -65°C do 220°C , MN – miód naturalny, MS – miód sztuczny, RS – roztwór sacharozy

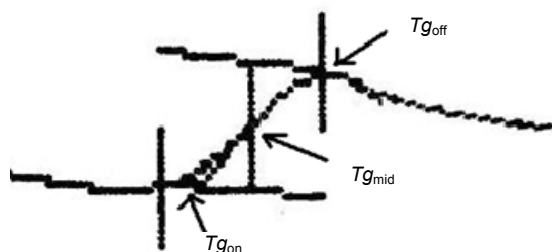
Fig. 1. DSC thermograms of bee honey, artificial honey, 77% sucrose solution and their mixtures (1:1) in the range of temperatures from -65°C to 200°C ; MN – bee honey, MS – artificial honey, RS – sucrose solution

Termogram roztworu sacharozy znacznie się różni od termogramu miodu naturalnego, zjawiska topnienia i karmelizacji zachodzą w wyższej temperaturze: 156°C . Temperatura ta jest zdecydowanie wyższa niż w miodzie pszczelim, co jest związane z występowaniem w miodzie cukrów prostych (glukoza i fruktoza), których temperatury topnienia są niższe od temperatury topnienia sacharozy.

Szczególną uwagę skupiono na analizie zjawiska przejścia szklistego w badanych próbach. Jest to przemiana II rzędu, w wyniku której następuje przejście materiału ze stanu szklistego, amorficznego, w stan elastyczny i na odwrót. Przejście to jest szeroko

badane w polimerach, ale zaobserwowano jego występowanie także w cukrach. W tym zjawisku zmianie skokowej ulegają: pojemność cieplna, współczynnik rozszerzalności cieplnej, a także inne właściwości, jak przenikalność elektryczna, współczynnik załamania światła, lepkość i przewodnictwo cieplne, natomiast wielkości ciągłe to entropia i entalpia. W obszarze przemiany szklistej obserwuje się na krzywej DSC odchylenie linii podstawowej, będące następstwem dużych zmian pojemności cieplnej.

Zjawisko przejścia szklistego charakteryzują w analizie termicznej parametry temperatury przejścia szklistego T_g ($T_{g_{on}}$, $T_{g_{mid}}$, $T_{g_{off}}$) oraz zmiana ciepła właściwego ΔC_p w temperaturze $T_{g_{mid}}$ (rys. 2). Zjawisko to zaobserwowano w każdej z badanych prób, jedynie w próbce będącej mieszaniną miodu i roztworu sacharozy w stosunku 1:1 przejście szkliste zachodziło poza badanym zakresem temperatur. W tabeli 1 przedstawiono parametry przejścia szklistego dla wszystkich badanych prób. W omówieniu wyników posługiwano się wartością temperatury środkowej (T_{mid}) (rys. 2).



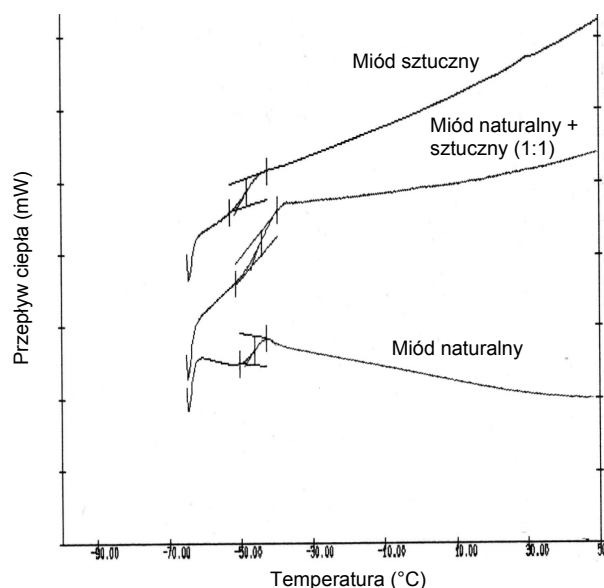
Rys. 2. Przejście szkliste
Fig. 2. Glass transition

Tabela 1. Temperatury przejścia szklistego i ΔC_p miodu pszczelego, sztucznego, 77-procentowego roztworu sacharozy oraz ich mieszanin

Table 1. Glass transition temperatures and ΔC_p of honey, artificial honey, 77% sucrose solution and their mixtures

Próba	ΔC_p (J/g·°C)	Temperatury przejścia szklistego (°C)		
		$T_{g_{on}}$	$T_{g_{mid}}$	$T_{g_{off}}$
Miód pszczeli + roztwór sacharozy (1:1)	pbz	pbz	pbz	-54,66
Miód pszczeli + roztwór sacharozy (2:1)	0,58	-58,24	-55,72	-49,88
Miód pszczeli + roztwór sacharozy (3:1)	0,59	-54,62	-50,26	-44,79
Miód pszczeli nektarowy, akacjowy	0,47	-48,60	-46,02	-42,73
Miód pszczeli + miód sztuczny	0,43	-47,25	-44,32	-39,61
Miód sztuczny	0,72	-51,59	-48,32	-42,28

pbz – poza badanym zakresem.

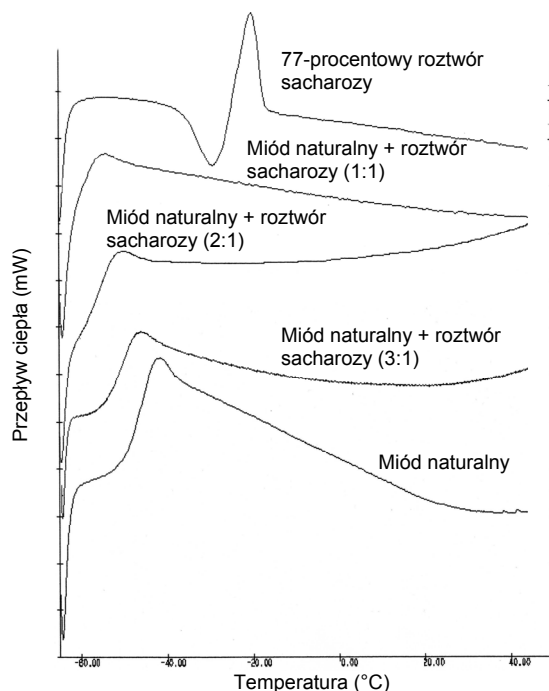


Rys. 3. Termogramy DSC miodu naturalnego, miodu sztucznego i ich mieszaniny (1:1) w zakresie temperatur przejścia szklistego

Fig. 3. DSC thermograms of bee honey, artificial honey and their mixture (1:1) in the range of glass transition temperatures

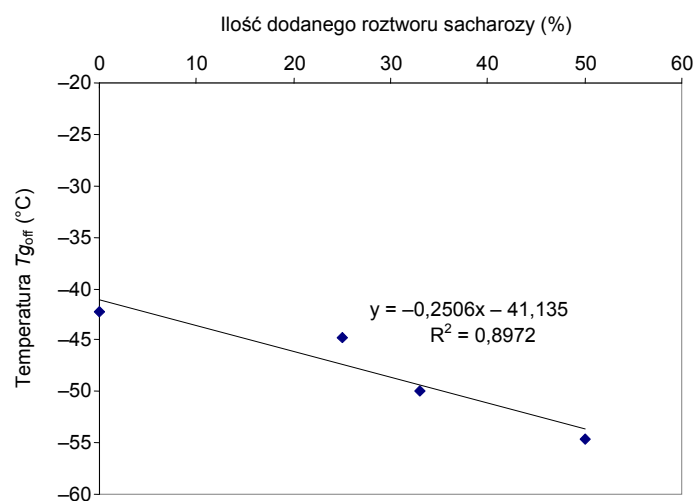
Rysunek 3 przedstawia zjawisko przejścia szklistego w próbach miodu naturalnego, sztucznego i ich mieszaniny w stosunku 1:1. Temperatura przemiany szklistej wyznaczona dla naturalnego miodu pszczelego wyniosła $-46,02^{\circ}\text{C}$, a dla miodu sztucznego $-48,32^{\circ}\text{C}$. Po zmieszaniu obu miodów temperatura przemiany szklistej nieznacznie wzrosła: do $-44,32^{\circ}\text{C}$ oraz zmienił się charakter przejścia szklistego, co uwidoczniło się w obniżeniu ΔC_p do wartości 0,43.

W przeprowadzonych badaniach dokonano próby zafałszowania miodu 77-procentowym roztworem sacharozy. Na rysunku 4 przedstawiono analizę termiczną przejścia szklistego w próbach miodu naturalnego, 77-procentowego roztworu sacharozy oraz mieszaniny miodu z roztworem sacharozy w proporcjach: 1:1, 2:1, 3:1. Na termogramie próby czystej sacharozy zaobserwowano dodatkowo endotermiczny pik związany ze zjawiskiem topnienia zamrożonej wody wolnej, które rozpoczęło się w temperaturze około -25°C . Zjawisko topnienia wymrożonej wody nie występuje w miodzie, w którym woda jest związana z obecnymi w nim cukrami, co stwierdzili także CORDELLA i IN. (2002 a). Zjawisko przemiany szklistej wystąpiło zarówno w miodzie naturalnym, jak i w roztworze sacharozy. Analizując jednak termogram czystego roztworu sacharozy i charakter przemiany w temperaturze $-32,68^{\circ}\text{C}$, nie do końca jest jasne, czy mamy do czynienia z przejściem szklistym. CORDELLA i IN. (2002 a) w zbliżonej temperaturze $-34,3^{\circ}\text{C}$ zaobserwowali podobną przemianę, charakteryzując ją jako zjawisko przejścia szklistego.



Rys. 4. Termogramy DSC miodu naturalnego, 77-procentowego roztworu sacharozy i ich mieszanin (1:1, 2:1, 3:1) w zakresie temperatur przejścia szklistego
 Fig. 4. DSC thermograms of bee honey, 77% sucrose solution and their mixtures (1:1, 2:1, 3:1) in the range of glass transition temperatures

Mieszanie miodu z roztworem sacharozy powodowało obniżanie wszystkich temperatur przejścia szklistego (tab. 1). Zaobserwowano, że wraz ze zwiększającą się ilością dodanego roztworu sacharozy temperatura przejścia szklistego obniżała się. Przesunięcie temperatury przejścia szklistego jest związane ze zwiększającą się ilością wody, która w badanych próbach działa jak plastyfikator, obniżając temperaturę przejścia w stan zeszklenia (LAZARIDOU i IN. 2004). Podobne zależności obniżania się temperatury przejścia szklistego w roztworach sacharozy w zależności od ilości wody zaobserwowali TE BOOY i IN. (1992). Jednakże temperatura przejścia szklistego jest funkcją zarówno zawartości wody, jak i rodzaju substancji rozpuszczonej (SLADE i LEVINE 1991). Różnica temperatur ($T_{g\text{off}}$) dla próby miodu i mieszaniny z roztworem sacharozy w stosunku 1:1 wynosiła 12°C. Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy temperaturą $T_{g\text{off}}$ a ilością dodanego roztworu sacharozy, ze współczynnikiem R^2 równym 0,89. Zgodnie z równaniem zaprezentowanym na rysunku 5 dodanie 1-procentowego roztworu sacharozy powoduje obniżenie temperatury przejścia szklistego o 0,25°C.



Rys. 5. Zależność pomiędzy ilością 77-procentowego roztworu sacharozy dodanego do miodu naturalnego a temperaturą przejścia szklistego $T_{g_{off}}$

Fig. 5. Relationship between the amount of 77% sucrose solution added to the honey and the glass transition $T_{g_{off}}$ temperature

Podsumowanie

Termogramy wykonane z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwalają określić i porównać między sobą właściwości termiczne naturalnego miodu pszczelego, miodu sztucznego oraz roztworu sacharozy. Istotnym zjawiskiem charakteryzującym badane substancje jest z pewnością przemiana szklista. Różnice temperatur przejścia szklistego są tym większe, im większy jest udział roztworu sacharozy w miodzie i dochodzi ona do około 12°C. Obniżanie się temperatury $T_{g_{off}}$ ma charakter zależności liniowej. W przypadku miodu naturalnego i sztucznego nie zaobserwowano znacznej różnicy w temperaturze przejścia szklistego pomiędzy oboma miodami ($\approx 2^\circ\text{C}$). Również dodatek miodu sztucznego do miodu naturalnego nie zmienił w sposób znaczący tego parametru. Porównując początkowe temperatury topnienia cukrów w badanych substancjach, również można zauważyć różnice pozwalające odróżnić miód naturalny od miodu zafałszowanego innymi substancjami. Zarówno dodatek roztworu sacharozy, jak i miodu sztucznego powodował przesunięcie temperatury początkowej topnienia cukrów, przy czym w przypadku dodatku roztworu sacharozy zaobserwowano obniżenie tej temperatury mniej więcej o 45°C, natomiast dodatek miodu sztucznego spowodował podwyższenie temperatury przemiany mniej więcej o 25°C.

Literatura

- CORDELLA C., ANTINELLI J.-F., AURIERES C., FAUCON J.-P., CABROL-BASS D., SBIRRAZZUOLI N., 2002 a. 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.* 50: 203-208.
- CORDELLA C., FAUCON J.-P., CABROL-BASS D., SBIRRAZZUOLI N., 2003. Application of DSC as a tool for honey floral species characterization and adulteration detection. *J. Therm. Anal. Calorim.* 71: 279-290.
- CORDELLA C., MOUSSA I., MARTEL A.-C., SBIRRAZZUOLI N., LIZZANI-CUVELIER L., 2002 b. Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique-oriented perspectives. *J. Agric. Food Chem.* 50: 1751-1764.
- LAZARIDOU A., BILIADERIS C.G., BACANDRITSOS N., SABATINI A.G., 2004. Composition, thermal and rheological behavior of selected Greek honeys. *J. Food Eng.* 64, 1: 19-21.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 lutego 2004 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu. 2004. Dz. U. 40, poz. 370.
- SLADE L., LEVINE H., 1991. Beyond water activities: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 30: 115-360.
- TE BOOY M.P.W., RUITER R.A. DE, MEERE A.L.J., 1992. Evaluation of the physical stability of freeze-dried sucrose -containing formulation by differential scanning calorimetry. *Pharmacol. Rev.* 9, 1: 109-114.

THE APPLICATION OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY DSC TO ASSESS THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BEE HONEY AND SUBSTANCES USED IN ITS ADULTERATION

Summary. Honey is a popular product made by bees and at the same time, being relatively expensive, it is constantly being adulterated. The aim of the study was to conduct pilot-scale testing on the applicability of differential scanning calorimetry DSC in the assessment of authenticity of bee honeys. This method consists in the measurement of thermal energy absorbed or released by the material, as a result of the change it is undergoing. The study investigated the phenomenon of glass transition, occurring in honey and substances used to adulterate it: artificial honey and sucrose solution. Such parameters as the temperatures of glass transition T_g ($T_{g_{on}}$, $T_{g_{mid}}$, $T_{g_{off}}$) and changes in heat capacity coefficient (ΔC_p) were analysed. As a result of these analyses it was found that the temperature of glass transition decreases with an increasing amount of added sucrose solution. Moreover, different values of coefficient ΔC_p were recorded. For natural and artificial honeys it was observed that mixing of both samples causes an increase in the temperature of glass transition and a reduction of melting point. Further, detailed studies are required to verify whether the analysed phenomenon of glass transition may be used to assess honey adulteration.

Key words: honey, adulterations, DSC, glass transition, temperature of glass transition

Tomaszewska-Gras J., Kijowski J., 2010. Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC do oceny właściwości termodynamicznych miodu pszczelego i substancji stosowanych do jego fałszowania. *Nauka Przyr. Technol.* 4, 2, #26.

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Jolanta Tomaszewska-Gras, Katedra Zarządzania Jakością Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31/33, 60-624 Poznań, Poland, e-mail: gras@up.poznan.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

9.02.2010

Do cytowania – For citation:

*Tomaszewska-Gras J., Kijowski J., 2010. Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC do oceny właściwości termodynamicznych miodu pszczelego i substancji stosowanych do jego fałszowania. *Nauka Przyr. Technol.* 4, 2, #26.*