

Raportare științifică proiect proiectul PN-III-P1-1.1-TE-2019-0583 cu titlul Metode nedistructive pentru autentificarea mierii și depistarea falsificărilor – etapa I

Etapa I - Denumire Etapa: Autentificarea mierii de albine și caracterizarea acesteia

Rezumat

În cadrul acestei etape au fost procurate din diverse zone ale României 110 probe de miere de albine (salcâm, tei, floarea soarelui, rapiță, mentă, cimbru și zmeură) care au fost analizate din punct de vedere melisopalinologic și fizio-chimic (umiditate, pH, aciditate liberă, a_w , conductivitate, culoare, conținut de fructoză, glucoză, zaharoză și 5-HMF). Din cele 110 probe achiziționate doar 77 probe s-au dovedit a fi monoflorale. Din punct de vedere al parametrilor analizați, probele se încadrează în valorile stipulate în actele normative, observându-se de asemenea variații semnificative în funcție de originea lor botanică. Pentru dezvoltarea metodelor propuse în cadrul proiectului, mierea de albine a fost falsificată cu zahăr invertit, sirop de orez, sirop de porumb, sirop de arțar și sirop de agave în procente diferite (5%, 10%, 20% și 50%); s-a observat că majoritatea parametrilor studiați au creșteri semnificative mai ales dacă falsificarea este în procente mai mari de 20%, în cazul adaosului de sirop de zahăr invertit conținutul de 5-HMF iese din pragul stabilit de standardul european și la falsificări de 5%.

Descrierea științifică și tehnică

Introducere

Comerțul global cu miere naturală și importanța sa în medicina modernă au determinat un interes sporit pentru autenticitatea sa. Autenticitatea mierii are două aspecte principale: originea mierii și modul de producție. Varietatea surselor botanice determină marea variabilitate a atributelor senzoriale, a proprietăților fizice și a compoziției chimice a mierii monoflorale. Pe măsură ce crește cererea pieței pentru mierea monoflorală, sunt necesare metode fiabile pentru a determina autenticitatea botanică a produsului și originea geografică a acestuia. Mierile alterate pot fi diferențiate de mierile autentice monoflorale pe baza unor parametri de calitate, care permit, de asemenea, evaluarea condițiilor de igienă de manipulare și depozitare a mierii. Falsificarea reprezintă o problemă majoră pentru societatea contemporană dar identificarea produselor falsificate reprezintă o provocare atât pentru organismele de control cât și pentru cercetătorii. Mierea a fost falsificată în ultimii ani cu diferite siropuri concentrate de glucide care de multe ori au proprietăți fizico-chimice similare cu produsul autentic.

Materiale și metode

Materiale

77 de probe de miere au fost achiziționate de la producători din diferite regiuni ale României, astfel: 4 mostre de miere de zmeură, 10 mostre de miere de mentă, 9 mostre de miere de rapiță, 17 mostre de miere de floarea-soarelui, 5 mostre de miere de cimbru, 24 de mostre de miere de salcâm și 8 mostre de miere de tilia. zahăr invertit, sirop de orez, sirop de porumb, sirop de arțar și sirop de agave în procente diferite (5%, 10%, 20% și 50%)

Metode

Analiza melisopalinologică - Analiza melisopalinologică a presupus numărarea granulelor de polen folosind un microscop Motic (Motic, China) la o mărire $\times 40$, conform metodei propuse de Comisia Internațională pentru Botanica Albinelor

Analiza fizico-chimică - Metodele utilizate pentru a determina pH-ul, a_w , aciditatea liberă, conductivitatea electrică, zaharurile (fructoză, glucoză și zaharoză), HMF și conținutul de umiditate au fost cele propuse de International Honey Commission. Cromometrul portabil

CR-400 (Konica Minolta, Japonia) a fost utilizat pentru a determina culoarea probelor de miere (coordonatele CIEL * a * b *).

Rezultate și discuții

Analiza melisopalinologică

Pentru a putea clasifica mierea ca aparținând unei anumite origini botanice, este necesar ca produsul să aibă un anumit procent de polen din acea specie botanică. O probă de miere cu o singură floare trebuie să conțină cel puțin 45% din forma de polen corespunzătoare. În studiul nostru, un procent de peste 45% polen specific a fost identificat în toate probele de miere. Polenul *Rubus idaeus* (51-84%) a predominat în miere de zmeură, *Brassica spp.* (52-71,1%) în mierea de rapiță, *Helianthus spp.* (45,5-92,1%) în miere de floarea soarelui, *Thymus spp.* (22-45%) în miere de cimbru, *Mentha spp.* (46-75%) în mierea de mentă, *Robinia pseudoacacia* (47,5-50%) în mierea de salcâm, în timp ce în cazul mierii tilia cel puțin 60% din polen aparținea *Tilia europea*.

Autentificarea mierii de albine

Conținutul de umiditate - Valoarea maximă permisă pentru acest parametru este de 20%. Pentru probele noastre de miere, umiditatea a variat între o valoare minimă de 17,4% în probele de miere de cimbru și o valoare maximă de 18,90% în probele de miere de floarea soarelui. Diferența dintre probele de miere în ceea ce privește conținutul de umiditate nu a fost semnificativă ($p > 0,05$).

pH Natura mierii este predominant acidă datorită prezenței acizilor organici. pH-ul probelor de miere a variat între 3,91 și 4,94, mierea de cimbru fiind mai acidă și mierea de tei având cea mai mare valoare a pH-ului; diferența dintre pH-ul probelor de miere, determinată de originea botanică, a fost semnificativă ($p < 0,001$).

Aciditatea liberă Limita superioară stabilită pentru aciditatea liberă este de 50 meq acid / kg (conform Directivei Consiliului UE), iar această valoare este un parametru important al deteriorării mierii. În studiul nostru, niciuna dintre probele de miere nu a depășit valoarea maximă permisă. Cea mai mică valoare a acidității libere a fost înregistrată în cazul mierii de salcâm (2,3 meq / kg) și cea mai mare valoare a acidității libere a fost identificată în cazul mierii de zmeură (27,3 meq / kg); valorile acidității libere au variat semnificativ în funcție de originea botanică a mierii ($p < 0,001$).

Activitatea apei Acest parametru a variat între 0,48 și 0,58, nu s-a observat o diferență semnificativă în funcție de originea botanică.

Culoarea Calitatea este adesea evaluată de consumatori prin culoarea mierii și este o proprietate senzorială importantă pe piața apiculturii. Cele mai mari valori ale parametrului L* (luminozitate) au fost determinate pentru mierea de cimbru (43,2), mierea de rapiță (41,5) și mierea de salcâm (40,4), în timp ce cele mai mici au fost măsurate pentru mierea de zmeură (38,6); nu s-a găsit nicio variație semnificativă ($p > 0,05$) a acestui parametru determinată de originea botanică. În ceea ce privește diferențele observate în valorile de nuanță (h * ab) și cromă (C * ab), toate probele de miere au nuanțe galbene, probele de miere de rapiță și salcâm tinzând mai mult spre verde, în timp ce celelalte probe au fost caracterizate de mai multă roșeață.

Conductivitatea electrică (EC) - Conductivitatea electrică este utilizată ca alternativă la analiza conținutului de cenușă și a fost adoptată în controlul calității de rutină; acest parametru este strâns legat de conținutul de acizi ionici și organici ai mierii. Conductivitatea electrică a probelor de miere analizate în acest studiu a fost sub 500 $\mu\text{S} / \text{cm}$, deci pot fi clasificate ca miere florală pură, cu excepția mierii de tei. Mierea de tei avea cea mai mare conductivitate electrică (550 $\mu\text{S} / \text{cm}$), urmată de mierea de mentă (474 $\mu\text{S} / \text{cm}$) și mierea de zmeură (446 $\mu\text{S} / \text{cm}$). Cele mai mici valori ale acestui parametru au fost determinate pentru probele de rapiță, salcâm și cimbru (162 $\mu\text{S} / \text{cm}$ pentru mierea de rapiță, 220 $\mu\text{S} / \text{cm}$ pentru mierea de salcâm și 244 $\mu\text{S} / \text{cm}$ în mierea de cimbru).

Conținutul de HMF Cantitatea de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) din miere este un parametru important pentru evaluarea calității acestui produs și în special a prospețimii sale. Limita maximă stabilită de comisia Standard Codex Alimentarius pentru HMF în miere este de 40 mg / kg. Pentru probele de miere analizate în acest studiu, conținutul de HMF a fost sub această limită maximă și a variat semnificativ ($p < 0,001$) între 3,9 mg / kg (miere de salcâm) și 30,9 mg / kg (miere de cimbriu).

Glucide - Tipurile predominante de glucide din miere sunt fructoza, glucoza, zaharoza, maltoza și rafinoza. Dintre acestea, glucoza și fructoza au cea mai mare contribuție la conținutul total de zaharuri din miere; conform studiilor anterioare, conținutul total de glucoză și fructoză poate varia până la 78,5%. În probele analizate în acest studiu, cel mai mare conținut de fructoză a fost identificat la mierea de salcâm (37%), urmată de mierea de cimbriu (36,7%), iar cel mai mic procent a fost găsit la mierea de rapiță (31,2%). În cazul glucozei, mierea de rapiță a avut cel mai mare conținut (35%), deoarece acest glucid este specific acestui tip de miere. Zaharoza a fost prezentă în cantități mici, cu cel mai mare procent determinat de miere de cimbriu (0,49%). În timp ce conținutul de glucoză și fructoză a variat semnificativ între tipurile de miere ($p < 0,01$), conținutul de zaharoză din miere nu a fost influențat de originea botanică ($p > 0,05$).

Falsificarea mierii de albine

Parametrii fizico-chimici studiați au fost: umiditate, pH, aciditate liberă, aw, conductivitate, culoare, conținut de fructoză, glucoză, zaharoză și 5-HMF. Umiditatea probelor de miere falsificate a rămas în parametrii stabiliți de comisia europeană (sub 20%) dar s-a observat o diferență semnificativă între probele autentice și cele falsificate cu agenții de falsificare ($P < 0,001$). pH ul și aciditatea liberă a probelor falsificate a crescut semnificativ, totuși nu se observă diferențe semnificative între probele autentice și cele falsificate cu 5% sau 10% agent de falsificare, în schimb dacă agentul este adăugat în procent de 20% sau 50% se observă o diferență semnificativă. Conductivitatea electrică crește în cazul falsificării cu sirop de agave (EC agave = 1291,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$) mult mai mare decât a probelor autentice (EC miere < 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$), în cazul celorlalte siropuri nu se observă diferențe semnificative dacă falsificarea este de 5% și 10%, la concentrații mai mari (20% și 50%) se observă diferențe semnificative. Parametrii de culoare (L^* , a^* , b^* , cromaticitate, unghi de nuanță și index de galben) se modifică semnificativ ($p < 0,001$) indiferent de agentul de falsificare folosit, dar diferențe mai mari se pot observa la falsificarea cu sirop de porumb. Activitatea apei a rămas în același domeniu de variație ca și în cazul probelor autentice. Adăosul de sirop de agave și sirop de zahăr invertit modifică ne semnificativ concentrația de glucoză, fructoză și zaharoză dacă sunt adăugate în procente mici (5% și 10%). În cazul siropul de arțar, falsificarea duce la o creștere a conținutului de zaharoză peste cel agreeat de literatură de specialitate de la substituirii mai mari sau egali cu 5%. Adăosul de sirop de porumb crește peste limitele din literatură de specialitate conținutul de melezitoză agreeat în mierea florală. 5-HMF rămâne în parametrii normali dacă falsificarea se realizează cu sirop de arțar, sirop de orez, siropul de orez și sirop de porumb. În schimb siropul de zahăr invertit adăugate în cantități mai mari sau egale cu 5% duc la creșterea concentrației de 5-HMF peste nivelul acceptat de legislația europeană de 40 mg/kg.

Gradul de îndeplinire a obiectivelor și diseminarea rezultatelor cercetării

Toate obiectivele asumate în cadrul etapei au fost îndeplinite. Au fost elaborate două studii despre caracterizarea fizico-chimică a probelor autentice de miere sunt în proces de recenzare la o revistă situată în zona Q1 – Journal of Food Composition and Analysis și la o revistă BDI – Food and Environment Safety.

**Director de proiect,
Prof. univ. dr. ing. Mircea-Adrian OROIAN**

