

УДК 638. 162

Славамир Бакер, декан (Белостокский Политехнический Институт  
Департамента Лесного Хозяйства, Республика Польша)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ МЕДА В КРЕМООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

В настоящей работе рассматривается проблема выбора некоторых параметров процесса производства меда в форме крема, включая определение величины кристаллического штамма и условий перемешивания в ходе этого процесса. Важным результатом исследований является вывод о том, что оптимальная масса кристаллического штамма, вызывающая быструю кристаллизацию, зависит от вида меда.

In this paper we consider the problem of choice of some parameters of the process of honey production in the form of creams, including the determination of the crystal strain and mixing conditions in the process. An important result of these studies is the conclusion that the optimum mass of the crystal strain, which causes rapid crystallization depends on the type of honey.

**Введение.** Мед, по определению Директивы Европейского Сообщества от 20 декабря 2001 г., это «натуральный сладкий продукт, произведенный пчелами *Apis mellifera*, которые соединяют со своими специфическими веществами нектар растений или выделения живых частей растений, или выделения насекомых, сосущих соки живых частей растений, сохраняемый, сконцентрированный и оставленный созревать в сотах» [11]. Мед среди других продовольственных товаров характеризуется многими особенностями. Участие человека в его производстве минимально и ограничивается сбором произведенного пчелами готового продукта. Поэтому мед относят к группе минимально переработанных продуктов питания [1]. Он содержит биологически активные вещества, которые определяют, например, его антибактериальные свойства. Это также один из старейших продуктов, который используется человеком на протяжении тысяч лет. Химический состав меда зависит от растительности, места и времени сбора, физиологического состояния пчелиных семей и внешних условий, а также от интенсивности сбора нектара и некоторых других факторов [1]. Во время хранения изменяются его физические свойства и состояние. Происходит процесс кристаллизации: мед из жидкого состояния переходит в твердое [8, 9, 15]. Переработка меда не может улучшить его качества, но очень легко может привести к утрате им большей части полезных свойств, например, вследствие сильного нагревания при декристаллизации [2, 3, 14].

У большинства потребителей мед ассоциируется с вязкой, текучей жидкостью, и такое его состояние в наибольшей степени удовлетворяет их запросам [2, 8]. Растущая осведомленность потребителей повышает интерес к первоначальной форме меда (англ.: *roug*). Обычно увеличение активности ( $\Delta a_w$ ) воды составляет примерно

0,04 [13]. Тем не менее сообщалось, что оно может быть значительно выше и достигать  $\Delta a_w \approx 0,12$  [13]. Увеличение активности воды выше значения  $a_w = 0,6$  может благоприятствовать деятельности осмофильных дрожжей и, в результате, сбраживанию меда [10].

Получение кремowego меда полужидкой консистенции требует процесса, направленного на получение мелкокристаллической структуры. Этот процесс называется направленной кристаллизацией [5]. Он заключается в иницировании кристаллизации путем введения кристаллического штамма (затравки) и перемешивания меда во время кристаллизации, что предупреждает формирование крупных кристаллических дендритов, имеющих форму стрелок или звезд. С технологической точки зрения самым лучшим решением является сведение к минимуму продолжительности процесса кристаллизации. Это гарантирует оптимальное использование технологического оборудования и производственных площадей. Скорость кристаллизации зависит от количества введенного кристаллического штамма (зародышей), химического состава меда и физических условий, в которых проходит кристаллизация [8]. Имеются сообщения о том, что оптимальная температура кристаллизации меда  $10 \pm 2^\circ\text{C}$  [12]. Процесс естественной кристаллизации происходит с переменной скоростью и состоит из нескольких этапов, среди которых можно выделить следующие: зарождение (появление центров кристаллизации, зародышей), медленное размножение и рост кристаллов, период спонтанного и быстрого роста твердой фазы в сочетании со вторичным образованием зародышей, а в конце – стабилизация структуры [5]. Максимальное сокращение продолжительности процесса кристаллизации требует оптимизации температуры и массы штамма, которая может вызвать спонтанную кристаллизацию.

Следующим фактором в получении меда в виде крема является использование смешивания кристаллизующей смеси. Смешивание должно проводиться при кристаллизации после введения кристаллического штамма, таким образом, чтобы не допустить формирования кристаллических спаек и звезд. Очень важно, чтобы при смешивании не происходила аэрация меда [5]. Мед при кристаллизации характеризуется большой вязкостью, демонстрирует псевдопластичное течение, тиксотропию и реологическое разрушение, поэтому необходимо экспериментальное определение параметров работы смесителей [8]. Происходящие процессы диссипации энергии используются в обратимом (тиксотропия) и необратимом разрушении структуры (реодеструкция) и в тепловом воздействии. Желательно создавать такие условия перемешивания, которые вызывают максимальный реодеструкционный эффект при минимальном тепловом эффекте. Повышение температуры смеси приводит к растворению мелких кристаллов и предотвращает неблагоприятные изменения в морфологии кристаллической структуры. Таким образом, основные параметры процесса смешивания должны включать: оптимизацию конструкции смесителя, поворотной скорости и длительности одного цикла. Вторичными параметрами, которые требуют экспериментального определения, являются мощность и число циклов в сутки.

В настоящей работе рассматривается проблема выбора некоторых параметров процесса производства меда в форме крема, включая определение величины кристаллического штамма и условий перемешивания в ходе этого процесса.

**Материал и методы.** В исследовании были использованы два вида меда: монофлерный рапсовый и полифлерный цветочный. Мед из рапса характеризуется преобладанием глюкозы над фруктозой. Содержание фруктозы в полифлерном цветочном меде, наоборот, выше чем глюкозы [8]. В результате мед из рапса является одним из наиболее быстро кристаллизующихся, тогда как цветочный кристаллизуется в умеренном темпе. В первой части исследования определена оптимальная доля кристаллического штамма, который был использован для обоих видов меда. Кристаллический штамм характеризовался мелкокристаллической структурой.

Штамм смешивали с медом в следующих количествах: 0,5; 1,0; 2, 5, 10, 15 и 20%. Масса опытных образцов составляла 1 кг, а время кристаллизации – одна неделя. Каждые сутки после тщательного перемешивания измерялась активность воды и тем самым определялось ее изменение в ходе кристаллизации образцов. В исследовании исходили из предположения,

что скорость кристаллизации непосредственно связана с увеличением активности воды. Кристаллизация меда происходила в закрытом сосуде при температуре около 20°C.

Для получения меда в форме крема использовали смеситель P-15 (запатентован и произведен фирмой GZRM, Гданьск), запитанный от инвертора, благодаря чему была возможна бесступенчатая смена скорости вращения [3]. Это смеситель с горизонтальным червячным шнеком и двумя рабочими камерами. Характерной особенностью устройства является то, что шнек во время работы полностью погружен в мед, и это исключает аэрацию образца [3]. Мед во время смешивания перекачивается из одной камеры в другую, а затем возвращается обратно. Применяемое устройство обеспечивает отсутствие мертвых зон и кристаллизующий продукт полностью перекачивается шнеком при относительно высокой скорости сдвига. Все это гарантирует хороший реодеструкционный эффект с минимальным тепловым эффектом. Червячный шнек имел диаметр 10 см, а диапазон частоты вращения от нуля до  $\omega = 2,4 \text{ с}^{-1}$ . Кристаллический штамм загружали на червячный шнек, заливали жидкий мед и после этого включали привод.

Исследование смешивания проводилось путем измерения активности воды в пробах меда, отбираемых из смесителя каждые пять минут. Снижение активности воды отмечало точку, в которой в результате процессов диссипации энергии наступал процесс распада твердой фазы. Использовано два отдельных цикла смешивания в сутки. Время кристаллизации в процессе производства меда в форме крема с применением смесителя P-15 составляло семь суток при температуре окружающей среды  $15 \pm 1^\circ\text{C}$ . После завершения процесса определяли реологические свойства и морфологию кристаллической структуры полученных продуктов.

Для измерения активности воды использовали прибор DE 102AquaLab CX Series-3 Модели TE-2 с термокамерой (производство США). Исследования проводили при температуре 25°C. Измерительный прибор был откалиброван с помощью обычных моделей, используемых в лабораторной практике. Измерения для каждого из образцов были проведены в трехкратной повторности.

Определение реологических свойств меда в кремовом виде (после кристаллизации) проведено в равновесных условиях [8]. Равновесные напряжения определяли при температуре 20°C в 20 точках измерения (скоростях сдвига), а затем аппроксимировали модельным уравнением Оствальда [12]:

$$\tau_T = K \dot{\gamma}^n. \quad (1)$$

Для реологических тестов использовали реометр Rheo Stress 6000 HAAKE с воспринимающим элементом цилиндрического типа (цилиндр ZE43 DIN-53019). Контроль температуры измерительной системы осуществлялся с помощью термостата Poly Science. Архивирование и обработка результатов исследований производились автоматически с помощью программного обеспечения RheoWin 4 JobManager и RheoWin 4 DataManager, которое входит в состав реометра RheoStress-6000. Результаты обработки представлены в виде уравнения регрессии с рассчитанным коэффициентом детерминации  $R^2$ .

Изображения структуры получены с использованием микроинтерферометра Biolar PI. Снимки были сделаны с помощью цифровой камеры SEMOS. Запись осуществлена в формате JPG. Фотографии выполнены при постоянном увеличении около 150X. Полученные изображения структуры обрабатывали с использованием компьютерного анализа изображений «analiSIS». Пороговая сегментация изображения была выполнена на основе яркости гистограммы.

Измерение отдельных объектов было автоматизировано и включало подсчет их числа  $N$ , измерение площади поверхности  $A$ , длины окружности кристаллов  $L_0$ , заменного диаметра  $D_{av}$  и максимального диаметра  $d_{max}$ .

Каждую структуру характеризовали представлением распределения населенности по максимальному диаметру кристаллов. Анализ проводили для  $d_{max} \in (0; 250) \mu m$ , исходя из населенности  $N_k = 2000$  кристаллов; эмпирические результаты были приближены к экспоненциальному распределению при постоянной ширине спектра распределения  $A_p = 20 \mu m$ :

$$N(d_{max}) = \lambda N_k A_p \exp(-\lambda d_{max}). \quad (2)$$

Статистический анализ результатов исследований и подготовку графиков проводили с использованием программы Statistica 8.0. Совместимость эмпирического распределения населения кристаллов с теоретическим сделано с использованием теста Колмогорова – Смирнова на уровне значимости  $\alpha = 0,05$ .

**Результаты.** На первом этапе исследований было проанализировано влияние массовой доли кристаллического штамма на скорость кристаллизации. Показано увеличение активности воды в зависимости от массовой доли использованного кристаллического штамма в течение семи дней. С увеличением этой доли активность воды сначала возрастает, достигая максимума между  $u_m = 0,1$  и  $u_m = 0,15$ , а затем уменьшается. В случае полифлерного меда увеличение активности воды (масса кристалли-

ческой фазы) происходит медленнее. Экстремум достигается при более высокой массовой доле штамма  $u_m = 0,2$ . Следует отметить, что увеличение активности воды в рапсовом меде было более высоким. Это связано с особенностями его химического состава.

Важным результатом этих исследований является вывод о том, что оптимальная масса кристаллического штамма, вызывающая быструю кристаллизацию, зависит от вида меда. До сих пор в мировой литературе этому вопросу не уделялось внимания.

Во второй части работы были проведены исследования процесса производства меда в кремоподобном состоянии с использованием смесителя P-15. Наилучшие результаты были получены при смешивании с максимальной частотой вращения  $\omega = 2,4 \text{ с}^{-1}$ . Высокая частота вращения особенно необходима вначале процесса кристаллизации, когда штамм смешивается с жидким медом и вязкость смеси еще мала. По результатам регистрации изменений активности воды в ходе смешивания в смесителе P-15 было установлено, что первое значительное снижение активности воды происходит после 25–30 мин. В то же время полное смешение всей массы кристаллизующего продукта требует, по крайней мере, до 40 мин в начале кристаллизации и около 25 мин в конце процесса. Это является следствием изменений реологических свойств кристаллизующегося продукта. В результате этой процедуры показали, что время отдельного цикла смешивания составляет около 30 мин. В течение суток можно провести два цикла, продолжительностью по 30 мин каждый. Значимым является тот факт, что рапсовый мед характеризуется более высоким коэффициентом консистенции и меньшим индексом течения. Надо отметить, что исследованные полужидкие меда в кремообразном состоянии не имели передела текучести, и благодаря этому их можно было легко намазывать на хлеб. Кристаллы в продукте из рапсового меда значительно менее крупные. В продукте из полифлерного меда они крупнее и имеют более регулярное строение.

В рапсовом меде особенно велика доля кристаллов размером до 10  $\mu m$ , составляющая 65% от общего их числа. Фракции с большими диаметрами кристаллов дают меньший вклад, чем это имеет место в случае продукта из полифлерного меда.

Особенно интересным является сопоставление реологических свойств продукта с его кристаллической структурой. Такой анализ относится к области микрореологии и позволяет объяснить реологические свойства, обусловленные микроструктурой. Рапсовый мед с его

более мелкими кристаллами имеет кривую течения, расположенную выше таковой для полифлерного меда, хотя в нем содержится больше воды. Таким образом, эффективная вязкость рапсового меда также была выше.

**Резюме.** По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Инициирование быстрой спонтанной кристаллизации происходит при массе затравки, превышающей 0,1 массы меда.

2. Массовая доля штамма, необходимая для инициирования быстрой кристаллизации, зависит от химического состава (вида) меда.

3. Эффективным способом определения оптимальных условий перемешивания меда в процессе кристаллизации является измерение активности воды.

4. Характеристики структуры меда в кремообразном состоянии зависят как от условий процесса кристаллизации, так и от состава исходного сырья (от разновидности меда). Несмотря на проведение кристаллизации разных видов меда в одинаковых условиях, структура полученных кремообразных продуктов отличалась.

#### Литература

1. Anklam, E. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey / E. Anklam. – Food Chemistry. – 1988. – No. 63(4). – P. 549–562.

2. Assil, H. I. Crystal control in processed liquid honey / H. I. Assil, R. Sterling, P. Sporns. – Journal of Food Science 56. – 1991. – P. 1034–1037.

3. Bakier, S. Praktyczny sposób zmiany konsystencji miodu skrzystalizowanego bez utraty właściwości odżywczych / S. Bakier. – Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego. – 2005. – No. 15(1). – P. 10–13.

4. Bakier, S. Characteristics of water state in some chosen types of honey found in Poland /

S. Bakier. – Acta Agrophysica. – 2006. – No. 7. – P. 7–15.

5. Bakier, S. Krystalizacja kierowana miodu pszczelego / S. Bakier. – Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego. – 2006. – No. 2. – P. 42–45.

6. Bakier, S. The influence of temperature and water content on the rheological properties of polish honeys / S. Bakier. – Polish Journal of Food and Nutrition Science. – 2007. – No. 57. – P. 17–23.

7. Bakier, S. Influence of glucose changes on water activity in chosen honeys / S. Bakier. – Acta Agrophysica. – 2007. – No. 9(1). – P. 7–19.

8. Bakier, S. Badania właściwości reologicznych miodu w postaci skrzystalizowanej. Rozprawy Naukowe i Monografie / S. Bakier. – Warszawa: Wydawnictwo SGGW, 2008.

9. Evolution of fructose and glucose in honey over one year, influence of induced granulation / M. M. Cavia [et al.] // Food Chemistry. – 2002. – No. 78 – P. 157–161.

10. Chirife, J. The correlation between water activity and % moisture in honey: Fundamental aspects and application to Argentine honeys / J. Chirife, M. C. Zamora, A. Motto // Journal of Food Engineering. – 2006. – No. 72. – P. 287–292.

11. Council Directive 2001/110/EC of the 20 December 2001 relating to honey. Official Journal of the European Communities. – 2002. – L10. – P. 47–52.

12. Горбатов, А. В. Реология мясных и молочных продуктов / А. В. Горбатов // Пищевая промышленность. – М., 1979. – С. 18–23.

13. Rüegg, M. The Water Activity of Honey and Related Sugar Solutions / M. Rüegg, B. Blanc // Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie. – 1981. – No. 14. – P. 1–6.

14. White, J. W. Honey Advances in Food Research / J. W. White. – 1978. – No. 24. – P. 287–374.

15. Wojnar, L. Praktyka analizy obrazu / L. Wojnar, K. J. Kurzydłowski, J. Szala. – Kraków: Polskie Towarzystwo Stereologiczn, 2002.

Поступила 23.02.2012