

Dr inż. Sławomir BAKIER
Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

KRYSTALIZACJA KIEROWANA MIODU PSZCZELEGO®

W artykule przedstawiono wyniki badań procesu krystalizacji kierowanej, który umożliwia uzyskanie drobnoziarnistej struktury miodu. Wprowadzając do płynnego miodu szczep krystaliczny wywoływano szybką krystalizację heterogeniczną. Jako starter wykorzystano skryształizowany miód rzepakowy. Analizowano wpływ udziału masowego szczepu na przebieg procesu krystalizacji oraz wielkość uzyskiwanych kryształów. Szybkość krystalizacji wyznaczano pośrednio poprzez zmiany właściwości reologicznych krystalizującego miodu przez okres 7 dni od szczepienia. W wyniku badań ustalono, że najszybciej proces krystalizacji przebiega, gdy udział masowy zastosowanego szczepu w mieszaninie wynosi 13%. Uzyskuje się wówczas strukturę krystaliczną składającą się z kryształów o najmniejszych wymiarach.

Słowa kluczowe: miód skryształizowany, kryształy glukozy, szczepienie, struktura krystaliczna.

WPROWADZENIE

Wzrastająca świadomość konsumentów sprawia, że wzrasta zainteresowanie miodem surowym (ang. *rough honey*), który nie był poddawany procesom obróbki termicznej [12]. Produkt taki występuje w postaci skryształizowanej i charakteryzuje się naturalnym składem chemicznym oraz maksymalną aktywnością biologiczną, w przeciwieństwie do miodów poddawanych silnej obróbce termicznej [1]. Zawiera on szereg cennych dla zdrowia człowieka składników, które mogą być inaktywowane w trakcie ogrzewania [7, 16]. Akceptacja przez konsumentów miodu skryształizowanego zależy od szeregu czynników. Już stosunkowo dawno zwrócono uwagę, że najwyższe uznanie zdobywa krupiec drobnokrystaliczny [9, 16]. Charakteryzuje się on konsystencją umożliwiającą łatwe wydobycie łyżką ze słoika i rozsmarowanie po pieczywie. Uzyskanie takiego produktu związane jest z koniecznością prowadzenia tak zwanej „krystalizacji kierowanej”. Polega ona na ingerencji w naturalnie przebiegający w miodzie proces krystalizacji glukozy. Uzyskuje się to wywołując proces szybkiej krystalizacji heterogenicznej miodu poprzez dodanie do płynnego miodu szczepu krystalicznego zwanego starterem, dokładne wymieszanie i rozlanie do opakowań jednostkowych [8, 9].

Konsystencja miodu skryształizowanego uzyskiwanego poprzez zastosowanie krystalizacji kierowanej zależy od trzech grup czynników. Pierwsza związana jest ze składem chemicznym surowca, a głównie zawartością w miodzie glukozy, fruktozy i wody [8,16]. Drugą stanowią warunki, w których przebiega krystalizacja a przede wszystkim temperatura i jej zmiany w trakcie krystalizacji [14, 15]. Do trzeciej grupy należy zaliczyć parametry związane z realizacją procesu szczepienia i mieszania krystalizującej zawiesiny [9, 13]. W szczególności można tutaj wyróżnić ilość i jakość użytego szczepu krystalicznego oraz jednorodność zawiesiny krystalicznej po wymieszaniu patoki ze szczepem [5].

Głównym parametrem wywierającym zdecydowanie największy wpływ na przebieg krystalizacji kierowanej jest jakość i ilość szczepu krystalicznego (użytego do inicjacji krystalizacji) [17]. W literaturze przedmiotu jednoznacznie zwraca się uwagę, że najlepszym starterem krystalizacji jest skryształizowany miód rzepakowy lub z mniszka lekarskiego [3, 9, 14, 16]. Brakuje natomiast precyzyjnych danych na temat wpływu ilości szczepu krystalicznego, jaką należy zastosować w celu wywołania szybkiej krystalizacji heterogenicznej. Istnieje jedynie wskazanie Dyce'a lat trzydziestych XX wieku, że udział masowy szczepu powinien wynosić 10% [9]. Precyzyjna znajomość wpływu udziału masowego użytego szczepu na przebieg krystalizacji i tworzącą się strukturę

krystaliczną jest bardzo istotna ze względu na możliwość przewidywania efektów krystalizacji oraz optymalizację procesu.

CEL I ZAKRES PRACY

Celem poniższego doniesienia jest przedstawienie wyników badań przebiegu krystalizacji kierowanej miodu wywołanej poprzez dodanie różnego udziału masowego szczepu krystalicznego. Badano szybkość krystalizacji poprzez pomiar zmian lepkości pozornej krystalizującego miodu w przeciągu 7 dni od momentu wprowadzenia szczepu krystalicznego do płynnego miodu. Analizowano również strukturę krystaliczną uzyskanych produktów.

OPIS METOD BADAWCZYCH

Do badań wykorzystano miód gryczany charakteryzujący się stosunkowo małą tendencją do szybkiej krystalizacji. Miód przed badaniami był upłynniony poprzez wygrzewanie przez 24 godziny w cieplarni w temperaturze 55°C. Zawartość wody w miodzie określona za pośrednictwem refraktometru Abbego wynosiła 17,8%. Po schłodzeniu w czasie 24 godzin do temperatury 20°C, tak uzyskany płyn poddano identyfikacji reologicznej a następnie szczepieniu. Jako szczep krystaliczny wykorzystano skryształizowany miód rzepakowy o zawartości wody 18,6%. Wykazywał on właściwości tiksotropowe, zbliżone do przedstawionych w pracy [2]. Udział masowy szczepu w mieszaninie wynosił: 0,5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 15% i 20%. Szczepienie polegało na wymieszaniu przez 10 minut odważonej porcji szczepu krystalicznego z płynną patoką za pomocą mieszadła czteropłowego z częstością obrotową 600 s⁻¹. Proces mieszania prowadzono analogicznie jak w pracy [5]. W dalszej części doświadczenia próbki krystalizującego miodu nie były mieszane.

Do badania szybkości krystalizacji próbek miodu z różną zawartością szczepu zastosowano metodę pośrednią polegającą na analizie ich właściwości reologicznych. Identyfikację reologiczną badanych mediów w trakcie krystalizacji realizowano z użyciem Rheotestu 2. Wyznaczano krzywe płynięcia zawiesin w zakresie szybkości ścinania

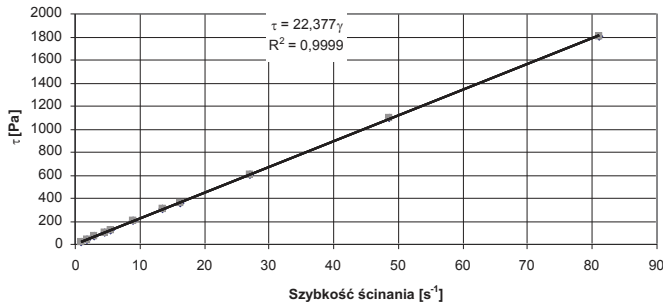
1; 81 s⁻¹, a na ich podstawie wartość lepkości dynamicznej. Gdy w wyniku postępującej krystalizacji w badanych próbkach pojawił się efekt tiksotropowy, wyznaczano równowagowe naprężenia ścinające [5] i równowagową krzywą płynięcia. Wartość lepkości pozornej w takich warunkach określano przy szybkości ścinania wynoszącej 4,5 s⁻¹.

Pomiary prowadzono przez 7 dni od momentu wprowadzenia szczepu do miodu płynnego powtarzając je co 24 godziny. Wyniki badań przedstawiają zmiany wartości lepkości pozornej w zależności od udziału masowego wprowadzonego szczepu krystalicznego.

Obserwacje mikrostruktury krystalicznej wykonywano na mikroiinterferometrze Biolar PI w warunkach interferometrii birefrakcyjnej. Akwizycję obrazu prowadzono przy pomocy cyfrowego rejestratora obrazu Casio QV-2900UX DC [4].

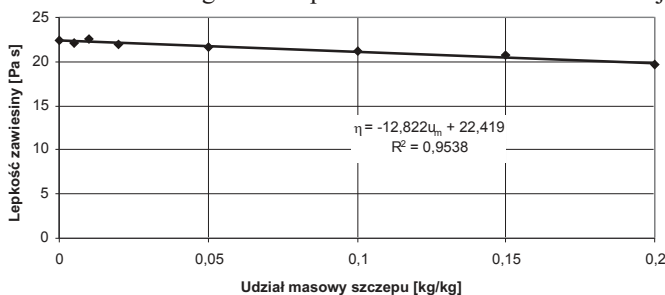
WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na rys.1 przedstawiono krzywą płynięcia płynnego miodu gryczanego wykorzystywanego w badaniach. Z przedstawionego wykresu jednoznacznie wynika, że jest to ciecz newtonowska o wartości lepkości dynamicznej $\tau = 22,377 \text{ Pa s}$.



Rys.1. Krzywa płynięcia miodu gryczanego wykorzystanego w badaniach.

Na rys. 2 przedstawiono wartości lepkości tego samego miodu w zależności od ułamka masowego wprowadzonego do niego szczepu krystalicznego. Pewnego rodzaju zaskoczeniem jest zaobserwowanie spadku lepkości wraz ze wzrostem udziału masowego szczepu w zawieszinach. Niemniej

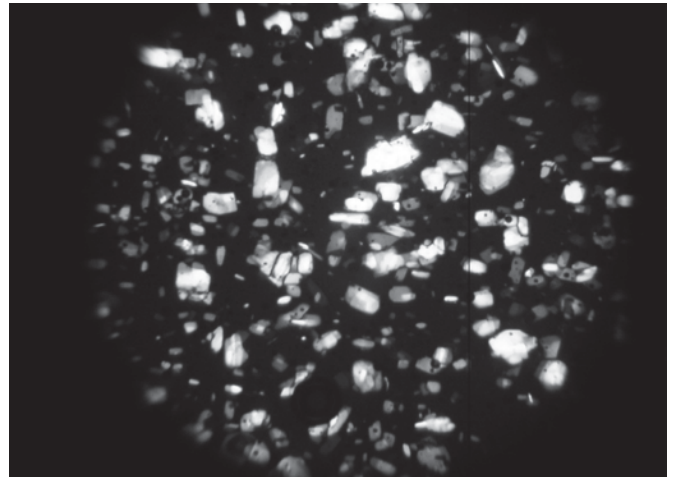


Rys. 2. Lepkość zawieszin uzyskiwanych po zmieszaniu miodu płynnego ze szczepem krystalicznym.

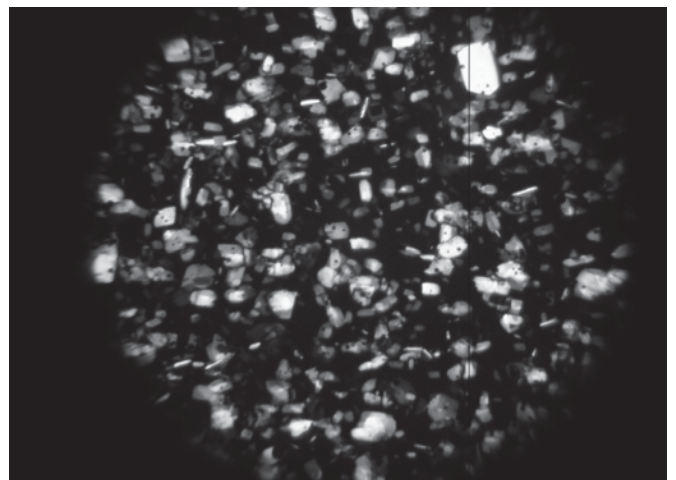
wszystkie „szczepione” próbki miodu wykazywały się właściwościami newtonowskimi. Wprowadzenie szczepu krystalicznego w ilości 20% masy zawiesziny powodowało spadek jej lepkości o 12,4%. Na zjawisko to na pewno miała wpływ wyższa zawartość wody w użytym do szczepienia starterze. W szczepie po krystalizacji wystąpiło dodatkowo rozrzedzenie fazy ciekłej w wyniku wykryszalowania glukozy [6].

Na fot. 1 i fot. 2. przedstawiono obrazy zawieszin uzyskanych po szczepieniu przy użyciu szczepu w ilości 5% i 10% masy otrzymanej mieszaniny.

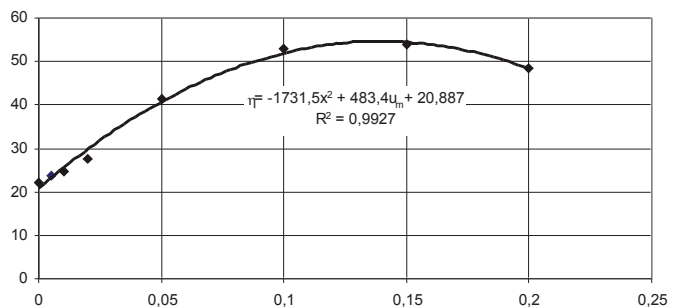
Na rys. 3 zamieszczono pomiary lepkości badanych mediów po 96 godzinach od momentu wprowadzenia szczepu krystalicznego. Badane próbki we wszystkich przypadkach wykazały właściwości newtonowskie. W wyniku aproksymacji ustalono, że lepkość dynamiczna badanych próbek zmieniała się zgodnie z krzywą drugiego stopnia. Wysoka wartość współczynnika $R^2 = 0,9927$ zdecydowanie potwierdza tę tezę. Różniczkując otrzymane równanie i po-równując otrzymany wynik do zera, można łatwo określić wartość udziału masowego szczepu, przy którym funkcja uzyskuje maksimum. W analizowanym przypadku wynosi ona 13,96%. Poczynione spostrzeżenie o parabolicznej zmianie lepkości w funkcji udziału masowego szczepu zastosowano również w stosunku do pozostałych przypadków.



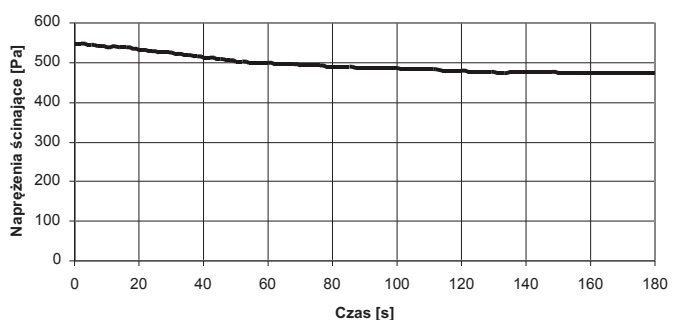
Fot.1. Obraz zawiesziny po wprowadzeniu do płynnego miodu szczepu w ilości 5% masy mieszaniny.



Fot. 2. Obraz zawiesziny po wprowadzeniu do płynnego miodu szczepu w ilości 10% masy mieszaniny.



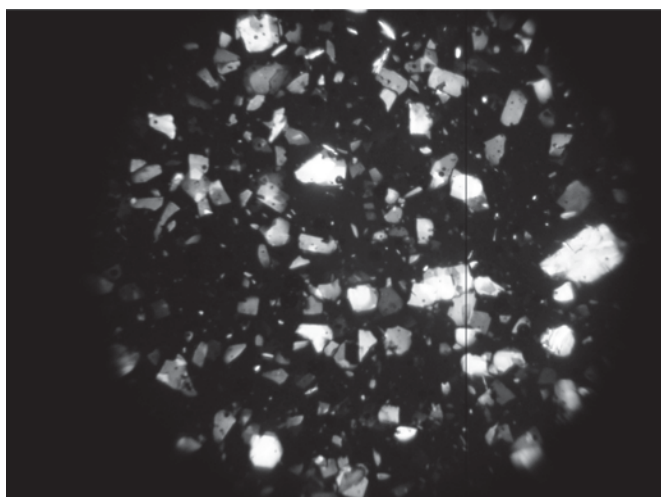
Rys.3. Wartości lepkości zawieszin krystalicznych po 96 godzinach od szczepienia w funkcji udziału masowego szczepu wyrażonego przez ułamek masowy.



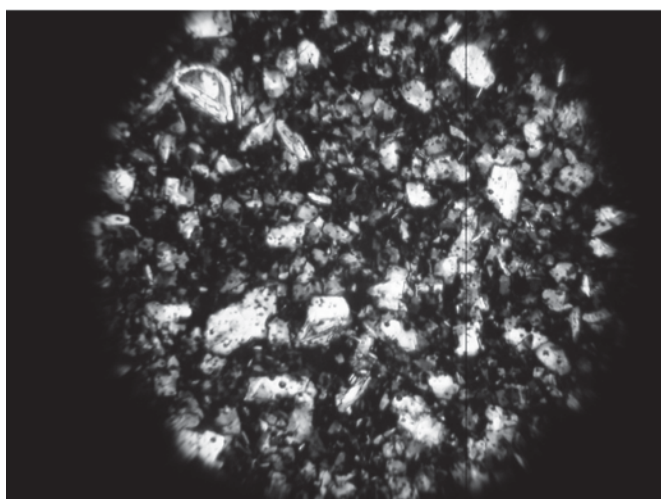
Rys.4. Zmiany naprężeń ścinających w czasie ścinania z s^{-1} w próbce po 168 godzinach krystalizacji i szczepieniu z użyciem startera w ilości 15% masy zawiesziny.

Po 96 godzinach w próbkach zaczął występować efekt tiksotropowy. Wystąpił on przy ścinaniu z szybkością powyżej s^{-1} . Spadek naprężeń ścinających podczas ścinania z szybkością s^{-1} początkowo wynosił kilka procent by po 7 dobach osiągnąć w próbce z dodatkiem szczepu w ilości 15% maksymalnie 13,46%. Uwidoczniono to na rys.4. Również wraz z upływem czasu coraz wyraźniej w krystalizujących próbkach występował efekt pseudoplastyczny. Szczegółowe analizy tych efektów, które są charakterystyczne dla zawiesin krystalicznych są przedmiotem innego opracowania [5].

Zestawienie wyników badań zamieszczono w tabeli 1. Przedstawiono tam równania krzywych drugiego stopnia opisujące wartości lepkości w funkcji udziału masowego użytego do szczepienia startera. Uzyskano je analogicznie jak przedstawione na rys.3 w wyniku aproksymacji bezpośrednich wyników pomiarów właściwości reologicznych zawiesin. Charakterystycznym efektem przeprowadzonych analiz jest określenie wartości masowego stężenia, które w tablicy 1 wyrażono w %, przy którym krzywe lepkości osiągały



Fot. 3. Obraz zawiesiny po 168 godz. od szczepienia z użyciem 5% masy startera.



Fot. 4. Obraz zawiesiny po 168 godz. od szczepienia z użyciem 15% masy startera.

Tabela 1. Wyniki pomiarów

Lp	Czas po szczepieniu (godz.)	Postać równania opisującego zmiany lepkości	Wartość współczynnika R^2	U_{max} [%]	Uwagi
1	24	$\eta = -156,1u_m^2 + 33,305u_m + 21,45$	$R^2 = 0,8183$	10,67	Ciecz newtonowska
2	48	$\eta = -349,81u_m^2 + 96,096u_m + 21,697$	$R^2 = 0,9879$	13,74	Ciecz newtonowska
3	72	$\eta = -1364,2u_m^2 + 317,47u_m + 20,875$	$R^2 = 0,979$	11,64	Ciecz newtonowska
4	96	$\eta = -1731,5u_m^2 + 483,4u_m + 20,887$	$R^2 = 0,9927$	13,96	Pojawia się efekt tiksotropii
5	120	$\eta = -2994,6u_m^2 + 803,62u_m + 21,242$	$R^2 = 0,9903$	13,41	Efekt pseudoplastyczny
6	144	$\eta = -3991u_m^2 + 1051,3u_m + 23,288$	$R^2 = 0,9946$	13,17	Efekt pseudoplastyczny
7	168	$\eta = -4681,7u_m^2 + 1253,4u_m + 24,295$	$R^2 = 0,9825$	13,39	Efekt pseudoplastyczny

ekstremum. Zawsze znajdowały się one pomiędzy wartością stężenia masowego szczepu 0,1 a 0,15. W większości przypadków była to wartość zbliżona do 13%. Można więc przyjąć, że masowy udział szczepu krystalicznego, przy którym proces krystalizacji przebiega najszybciej – równy jest tej wartości.

Obrazy struktury krystalicznej próbek po krystalizacji trwającej przez 168 godz. przedstawiono na fot.3 i fot.4. Już wizualna ocena struktury krystalicznej pozwala stwierdzić, że proces krystalizacji z użyciem 15% masy szczepu jest znacznie bardziej zaawansowany a zarodkowanie przebiegało najbardziej intensywnie, o czym świadczy duża liczba drobnych kryształów.

WNIOSKI

Przeprowadzone pomiary pozwoliły wyznaczyć wartość masowego stężenia szczepu krystalicznego, przy którym uzyskuje się najszybszy przebieg procesu krystalizacji kierowanej. Uzyskano to poprzez wyznaczenie a następnie różniczkowanie krzywych opisujących zmianę lepkości w funkcji udziału masowego użytego szczepu krystalicznego. Ustalona optymalna wartość udziału masowego szczepu wyniosła 13%. Wartość ta jest zbliżona do sugestii Dyce, który sugeruje zastosowanie szczepu w ilości 10% [9]. Efektem intensywnego zarodkowania heterogenicznego jest również drobna struktura krystaliczna miodu.

Zastosowanie metody reologicznej do analizy szybkości krystalizacji pozwoliło zaobserwować wystąpienie również szeregu interesujących efektów charakterystycznych dla zawiesin krystalicznych. Pojawienie się spadku naprężeń ścinających przy izotermicznej deformacji ze stałą wartością szybkości ścinania czy też efektu pseudoplastycznego jest charakterystyczne dla zawiesin krystalicznych [5]. Wydaje się, że kontynuowanie badań w zakresie określenia wpływu morfologii struktury krystalicznej i udziału masowego fazy krystalicznej na wystąpienie tych zjawisk jest celowe. Umożliwiłoby to szczegółową analizę czynników kształtujących konsystencję miodu skryształowanego.

LITERATURA

- [1] Assil H.I., Sterling R., Sporns P.: Crystal control in processed liquid honey, Journal of Food Science, 1991, 56 (4), 1034-1041, 1991.
- [2] Bakier S., Lewczuk P.: Właściwości reologiczne miodu pszczelego w postaci skryształowanej, Inżynieria Rolnicza, 2000, 5 (16), 23-30.

- [3] Bakier S.: Jak wyprodukować miód atrakcyjny o najwyższej jakości? IX Krajowa Naukowo-Techniczna Konferencja Pszczelarska „Pozyskiwanie i zagospodarowanie miodu pszczelego” Materiały Konferencyjne, Częstochowa, 2003, 20-33.
- [4] Bakier S.: Badanie kinetyki mieszania szczepu krystalicznego z cieczą newtonowską o dużej lepkości, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 3, 2004, 9-10.
- [5] Bakier S.: Wpływ morfologii struktury krystalicznej na właściwości reologiczne wybranych polskich miodów w postaci skrytalizowanej. Polskie Towarzystwo Agrofizyczne, II Konferencja Naukowa „Agrofizyka w badaniach surowców i produktów rolniczych”, Krynica, 2006, 23-24.
- [6] Bakier S.: Characteristics of water state in some chosen types of honey found in Poland. Acta Agrophysica, 2006, 7(1), 7-15.
- [7] Bogdanov, S.: Nature and Origin of the Antibacterial Substances in Honey. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 1997, 30, 748-753.
- [8] Cavia M.M., Fernandez-Muin M.A., Gomez-Alonso E., Montes-Perez M.J., Huidobro J.F., Sancho M.T.: Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation, Food Chemistry, 2002, 78, 157-161.
- [9] Crone E.: Honey a comprehensive survey, Heinemann London, 1975, 293-306.
- [10] Devillers J., Morlot M., Pham-Delegue M.H., Dore J.C.: Classification of monofloral honeys based on their quality control data, Food Chemistry, 2004, 86, 305-312.
- [11] Lazaridou A., Biliaderis C.G., Bacandritsos N., Sabatini A.G.: Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys, Journal of Food Engineering, 2004, 64, 9-21.
- [12] Rojkowski Z., Synowiec J.: Krystalizacja i krystalizatory, WN-T Warszawa, 1991, 44-48.
- [13] Schley, P., Büskes-Schulz, B.: Die Kristallisation des Bienenhonigs, Teil 1: Grundlegende Zusammenhänge, Die Biene, 1987a, 123(1): 5-10.
- [14] Schley, P., Büskes-Schulz, B.: Die Kristallisation des Bienenhonigs, Teil 2: Verarbeitungsmöglichkeiten zur Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens, Die Biene, 1987b, 123(2), 46-50.
- [15] Schley P., Büskes-Schlus B.: Die Kristallisation des Bienenhonigs, Teil 3: Verschiedene Verfahren der Beeinflussung, Entzug und Zusatz von Stoffen, Impfen und mechanische Bearbeitung, Die Biene, 1987, 123 (3), str. 46-50.
- [16] White, J. W.: Honey. Advances in Food Research, 1978, Vol.24, 288-354.
- [17] Wojtacki M.: Produkty pszczele i przetwory miodowe, PWRiL, Warszawa, 1988, 37-38.

CONTROLLED BEE HONEY CRYSTALLIZATION

SUMMARY

The paper presents the research results of controlled crystallization process that makes it possible to obtain a fine-grained honey structure. A fast heterogeneous crystallization was triggered off by introducing a crystalline starter into liquid honey. Granulated rape honey was used as a starter. The influence of the starter mass on the course of the crystallization process was analysed. The crystallization rate was determined indirectly by studying the changes of the rheological properties of the crystallizing honey during a 7-day period. The crystallization rate was determined indirectly by studying the changes of the rheological properties of the crystallizing honey during a 7-day period. It was found out that the fastest crystallization process occurred when the mass share of the used honey starter in the mixture was 10%. At the same time in the process a crystal structure composed of smallest sizes was obtained.

Key words: *crystallized honey, glucose crystals, honey starter, crystalline structure.*