

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ WYBRANYCH GATUNKÓW POLSKICH MIODÓW

Sławomir Bakier

Katedra Techniki Ciepłej i Inżynierii Rolniczej, Politechnika Białostocka

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań struktury krystalicznej wybranych gatunków polskich miodów. Obserwację kryształów miodu prowadzono z wykorzystywaniem interferometrii birefrakcyjnej. Ilościową charakterystykę struktury krystalicznej uzyskano poprzez wykorzystanie komputerowej analizy obrazu. Do analiz wzięto pod uwagę standardowe parametry stereologiczne takie jak: liczba identyfikowanych obiektów i wartości średnie - pola powierzchni, obwodu i średnicy maksymalnej kryształów. Analizowano również rozkład liczbowy kryształów ze względu na średnicę maksymalną. Wyniki badań pokazują, że struktura krystaliczna jest źródłem cennych informacji o miodzie. Mogą one być wykorzystywane tak do identyfikacji jego pochodzenia jak i innych celów np. określania właściwości reologicznych miodu skrzystalizowanego.

Słowa kluczowe: kryształy miodu pszczelego, komputerowa analiza obrazu, metody stereologiczne

Wprowadzenie

Miód stanowi przesycony wodny roztwór węglowodanów w związku, z czym w trakcie przechowywania ulega krystalizacji, czasami zwanej również granulacją [Crane 1975]. Proces ten stanowi serię złożonych zjawisk fizycznych i chemicznych. Siłą wymuszającą jego przebieg jest przesylenie roztworu glukozą [White 1978], która krystalizuje w postaci monohydratu przybierającego na ogół kształt płaskich kryształów [Bonhevi 1990; Bakier 2003]. Na przebieg krystalizacji ma wpływ szereg czynników, które zależą głównie od pochodzenia, warunków przechowywania i procesów, jakim był poddawany w trakcie przetwarzania [Crane 1975].

Niewiele jest doniesień w literaturze dotyczących badania struktury miodu skrzystalizowanego. Zwraca się uwagę, że są miody o postaci drobnokrystalicznej takie jak rzepakowy czy z mniszka lekarskiego [Cavia i in. 2002], są też i takie, jak lipowy, które są cierpkie i szorstkie, podobnie jak krupiec gryczany [Bakier 2006]. Efekty krystalizacji charakteryzuje się poprzez prowadzenie obserwacji miodu w opakowaniach [Bogdanov 1987; Echigo i in. 1987]. Czasami przedstawia się je w postaci fotografii wykonanych z wykorzystaniem zwykłych mikroskopów optycznych [Lupano 1998]. Niestety obrazy takie są nieczytelne i kłopotliwe w interpretacji. Jednocześnie można znaleźć w literaturze fotografie skrzystalizowanego miodu wykonane w świetle spolaryzowanym, które znacznie dokładniej przedstawiają kryształy zawarte w miodzie [Bonhevi 1990]. Niemniej traktowane są one jako pewnego rodzaju ciekawostka. Badania własne pozwoliły ustalić, że jest to wynik dwój-łomności optycznej, która dla kryształów glukozy uzyskuje wysokie wartości [Bakier 2003].

Ostatnie lata charakteryzują się ogromnym postępem w wykorzystaniu komputerowej analizy obrazu [Da-Wen 2004]. Metoda ta jest coraz powszechniej stosowana do charakterystyki surowców i produktów spożywczych oraz pochodzenia rolniczego [Diaz i in. 2004]. Poniższa praca stanowi próbę zwrócenia uwagi, że poprzez wykorzystanie interferometrii birefrakcyjnej i komputerowej analizy obrazu istnieje możliwość pozyskania bardzo cennych informacji o charakterze kwantytatywnym na temat struktury krystalicznej miodu.

Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy jest próba zwrócenia uwagi na fakt, że możliwa jest ilościowa charakterystyka struktury krystalicznej miodu. Analizowano strukturę różnych gatunków miodu posiłkując się standardowymi parametrami stereologicznymi oraz rozkładem liczebności kryształów wg średnicy maksymalnej. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów z wykorzystaniem programu MicroScan.

Metodyka badawcza i charakterystyka badanego materiału

Do badań wykorzystano miody pochodzące z obszaru Polski Północno-Wschodniej. Materiał badawczy stanowił krupiec miodu: rzepakowego, z mniszka lekarskiego, lipowego, gryczanego, wielokwiatowego i ziołomiodu sosnowego. Miód był pobierany bezpośrednio od pszczelarzy w celu uniknięcia przekłamań związanych z jego pochodzeniem i charakteryzował się zbliżoną zawartością wody. Obok naturalnych miodów do badań wykorzystano również ziołomiód sosnowy, który powstaje na bazie sacharozy i charakteryzuje się składem charakterystycznym dla miodów zafałszowanych tym cukrem. Materiał badawczy przechowywano w chłodnym i ciemnym pomieszczeniu o temperaturze $12 \pm 3^\circ\text{C}$. Warunki przechowywania sprzyjały szybkiej krystalizacji. Próbkę zbierano w ciągu wiosny i lata, natomiast badania struktury przeprowadzono po całkowitej krystalizacji. Zawartość wody w miodzie określano za pomocą pomiaru współczynnika załamania światła refraktometrem Abbego.

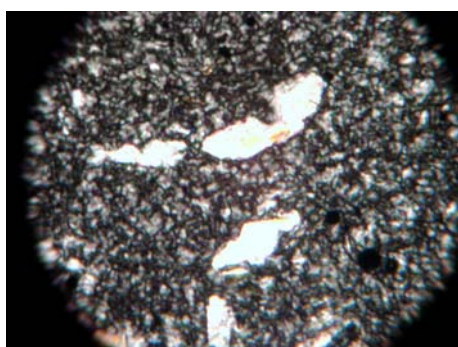
Do otrzymania obrazu struktury miodu po krystalizacji wykorzystano warunki interferometrii birefrakcyjnej w świetle przejściowym. Pomiary wykonywano w temperaturze otoczenia tzn. około 20°C . Do badań zastosowano mikrointerferometr Biolar PI. Rejestracji obrazu dokonywano cyfrowym rejestratorem obrazu mikroskopowego Casio QV-2900UX DC 6V. Fotografie były wykonywane przy stałym powiększeniu (zablokowany automatyczny zoom rejestratora) wynoszącym 150X. W wyniku tego uzyskiwano obrazy charakteryzujące się stałym polem widzenia wynoszącym $0,208\text{ mm}^2$. Z różnych miejsc słoja pobierano po kilka próbek miodu skryształizowanego i wykonywano fotografie ich struktury. Do analizy komputerowej wybierano w sposób przypadkowy 5 charakterystycznych fotografii, dla których prowadzono procedury obliczeniowe. Obrazy struktury przetwarzano wykorzystując system cyfrowej analizy obrazu o nazwie „MicroScan” v.1.5. Segmentację progową obrazu dokonywano automatycznie na podstawie histogramu jasności. Zliczanie obiekty krystaliczne N i określano ich podstawowe parametry stereologiczne tzn.: pole

powierzchni kryształów, obwód i średnicę maksymalną [Ryś 1995]. W celu umożliwienia porównania struktury badanych miodów wyznaczano na podstawie powyższych pomiarów ilość identyfikowanych kryształów, średnie wartości: pola powierzchni $\bar{A}$, obwodu $\bar{L}_0$ i średnicy maksymalnej $\bar{D}_{\max}$. Badano również rozkłady populacji kryształów wg ich średnicy maksymalnej. Wcześniejsze analizy wykazały, że średnica maksymalna jest parametrem bardzo efektywnym przy charakterystyce kryształów miodu [Bakier 2003]. Do tego celu wykorzystywano program Statistica 7.1. Ponieważ uzyskiwane rozkłady liczebności wg średnicy maksymalnej miały charakter wykładniczy, określano wartość parametru λ charakteryzującego uzyskiwany rozkład oraz liczebność najdrobniejszej frakcji o $D_{\max} \in (0, 20) \mu\text{m}$ w ogólnej populacji kryształów identyfikowanych na obrazach struktury krystalicznej poszczególnych odmian miodu.

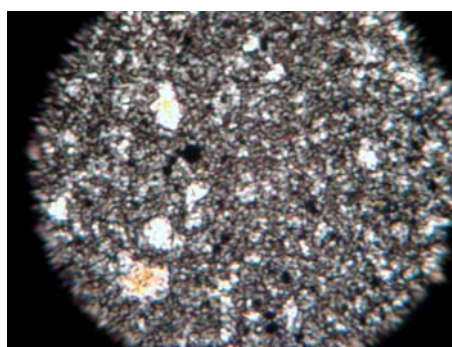
Wyniki badań i ich analiza

Na rysunkach 1–6 przedstawiono przykładowe obrazy struktur badanych miodów. Ukazują one w kolejności odpowiednio strukturę miodu: rzepakowego, z mniszka lekarskiego, gryczanego, lipowego, wielokwiatowego i ziołomiodu sosnowego. W tabeli 1 zamieszczono wyniki pomiarów kryształów dla pięciu przypadkowo wybranych fotografii poszczególnych miodów uzyskane za pomocą programu MicroScan.

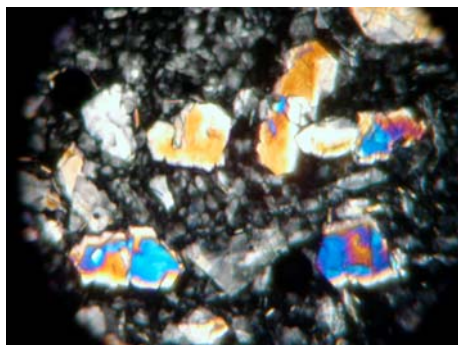
Obserwacje przedstawionych obrazów struktury krystalicznej poszczególnych gatunków miodu pozwalają stwierdzić, że występują wśród nich znaczące różnice. Najbardziej drobnoziarnistą strukturą charakteryzuje się miód z mniszka lekarskiego i rzepakowy, co całkowicie potwierdzają opisy organoleptyczne znajdujące się w literaturze [Cavia i in. 2002]. Ich struktury są drobnokrystaliczne, przy czym na tle drobnych kryształów znajdują się większe, ale pojedyncze obiekty. Kształt kryształów dużych jest na ogół wydłużony, a ich krawędzie są „poszarpane” i zakończone nieregularnie. Natomiast kryształy małe są różnych kształtów raczej nieregularnych.



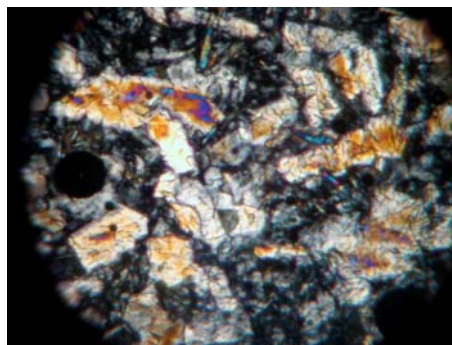
Rys. 1. Struktura krupca miodu rzepakowego
Fig. 1. Crystalline structure of rape honey



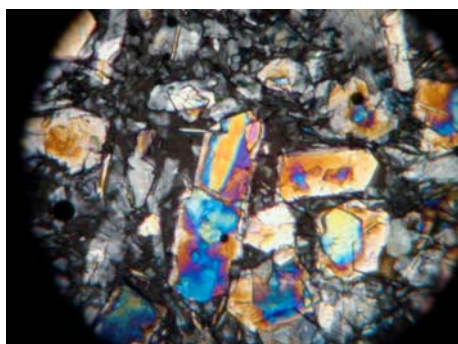
Rys. 2. Struktura krupca miodu z mniszka lekarskiego
Fig. 2. Crystalline structure of dandelion honey



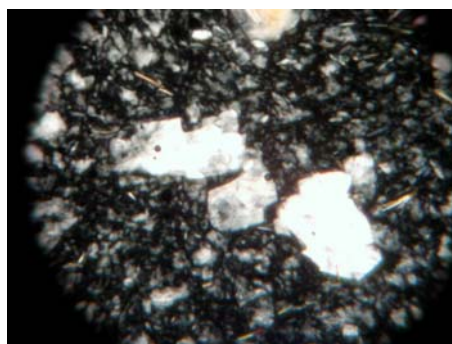
Rys. 3. Struktura krupca miodu gryczanego
Fig. 3. Crystalline structure of buckwheat honey



Rys. 4. Struktura krupca miodu lipowego
Fig. 4. Crystalline structure of linden honey



Rys. 5. Struktura krupca miodu wielokwiatowego
Fig. 5. Crystalline structure of multifloral honey



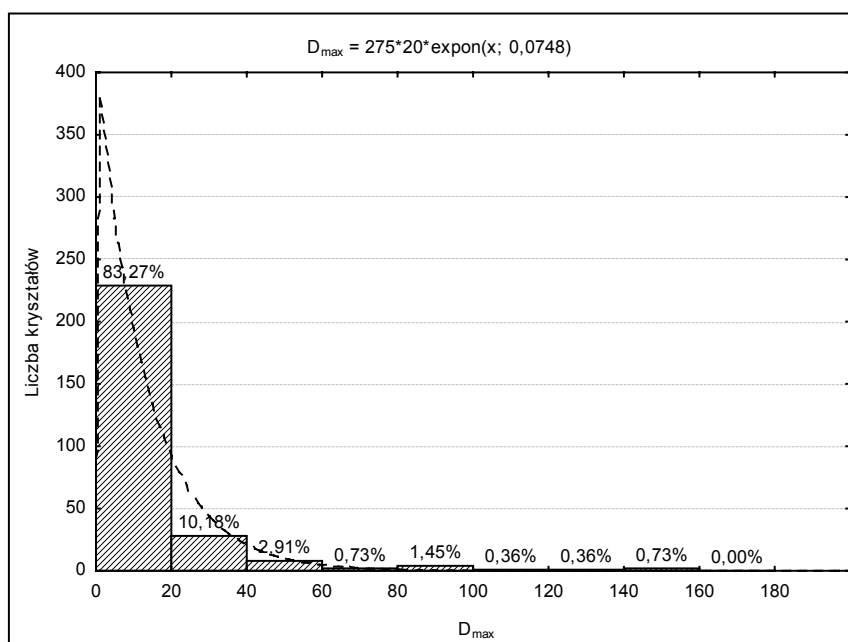
Rys. 6. Struktura ziołomiodu sosnowego
Fig. 6. Crystalline structure of pine honey

Krupiec lipowy tworzą kryształy o wydłużonych kształtach. Charakterystyczną ich cechą jest nieregularna grubość oraz linia krawędzi bocznych.

Struktura krupca gryczanego i wielokwiatowego są bardzo podobne. Strukturę tych dwóch miodów tworzą duże, płaskie i stosunkowo „gładkie” kryształy. Charakteryzują się one jednakową grubością, o czym świadczy jednorodna barwa kryształów. Kształt kryształów tych miodów jest znacznie bardziej regularny, a linia „brzegowa” ma długie odcinki prostoliniowe. Mniejsze obiekty są mniej regularne niemniej zachowują na ogół jednakową grubość.

Kryształy ziołomiodu sosnowego znacznie różnią się od pozostałych przede wszystkim białą i jednorodną barwą oraz bardziej owalnymi kształtami. Obok nielicznych dużych kryształów występuje stosunkowo liczna frakcja drobnych obiektów o małej grubości i „rozmytych” kształtach bez wyraźnych krawędzi.

Na rys. 7 przedstawiono rozkład liczebności kryształów miodu gryczanego (próbka nr 2) wg średnicy maksymalnej. Zakres zmian średnicy maksymalnej kryształów zidentyfikowanych w tej próbce zawierał się w przedziale od zera do 160 μm . Rozkład ma charakter wykładniczy i charakteryzuje się parametrem $\lambda=0,0748$, a najliczniejszą jest frakcja najdrobniejsza z przedziału 0-20 μm .



Rys. 7. Rozkład liczebności kryształów miodu gryczanego wg średnicy maksymalnej

Fig. 7. Crystal size distribution of buckwheat honey according to the maximum diameter

Analogiczne rozkłady uzyskano dla struktur pozostałych badanych miodów. Różniły się one głównie ilością kryształów w pierwszym przedziale oraz wartością parametru λ . Z tego też powodu te dwa parametry wykorzystano do charakterystyki ilościowej badanych miodów.

Kwantytatywną charakterystykę badanych struktur uzyskaną w wyniku zastosowania komputerowej analizy obrazu i programu MicroScan zamieszczono w tabeli 1. Zawiera ona wyniki uzyskane dla pięciu próbek każdego miodu wraz z podaniem wartości średniej i odchylenia standardowego określanych parametrów.

Analizując wyniki pomiarów należy stwierdzić, że pomiędzy poszczególnymi gatunkami miodu występują znaczące różnice w wartościach średnich poszczególnych parametrów. Istotną kwestią jest również wartość odchylenia standardowego, która na ogół nie przekracza 10% wartości mierzonej, a w nielicznych tylko przypadkach dochodzi do 20%.

Tabela 1. Wyniki pomiarów struktury badanych miodów

Table 1. Measurement results of the structure of the analyzed honeys

Pochodzenie miodu i zawartość wody	Numer pomiaru	Całkowita liczba kryształów N	Ilość kryształów frakcji 0-20 μm	Średnia pow. kryształu A_{sr}	Średnia wartość średnicy maksymalnej D_{max}	Średni obwód kryształu L_0	Wartość λ rozkładu wykładniczego
		[szt]	%	$[\mu\text{m}^2]$	$[\mu\text{m}]$	$[\mu\text{m}]$	
1	2	3	4	5	6	7	8
Miód rzepakowy W=18,9%	1	835	89,2	75,10	9,51	30,46	0,1051
	2	750	88,9	73,84	9,46	29,14	0,1058
	3	651	90,9	72,83	8,82	27,12	0,1134
	4	720	91,1	77,30	8,98	27,81	0,1113
	5	756	90,6	72,26	8,71	27,16	0,1148
	Śr.	742	90,1	74,26	9,10	28,34	0,11008
	SD	66	1,02	2,011	0,3689	1,438	0,0044
Miód z mniszka lekarskiego W=18,6%	1	1078	89,4	60,15	8,60	28,18	0,1129
	2	1094	74,5	57,33	8,70	28,90	0,1163
	3	951	74,0	58,98	8,60	27,79	0,1162
	4	1098	76,2	54,68	8,31	27,59	0,1203
	5	1023	90,0	63,02	8,89	29,16	0,1124
	Śr.	1049	80,8	58,83	8,62	28,32	0,1156
	SD	62	8,15	3,11	0,21	0,68	0,0032
Miód gryczany W=18,8%	1	219	81,74	304,9	15,61	53,63	0,0641
	2	275	83,27	213,4	13,37	43,58	0,0748
	3	292	82,88	238,41	14,89	49,15	0,0672
	4	262	82,06	275,37	14,76	52,31	0,0677
	5	376	86,97	194,05	11,85	39,28	0,0844
	Śr.	285	83,38	245,23	14,10	47,59	0,0716
	SD	58	2,10	45,13	1,49	6,05	0,0081
Miód lipowy W=18,2%	1	375	89,24	182,85	11,09	44,50	0,1034
	2	341	88,21	228,98	12,08	46,33	0,1033
	3	319	90,85	235,03	11,53	43,74	0,1037
	4	371	89,53	218,09	12,56	47,29	0,1009
	5	265	90,94	290,41	12,50	56,19	0,1008
	Śr.	334	89,75	231,07	11,95	47,61	0,1024
	SD	45	1,15	38,84	0,63	5,00	0,0014

Charakterystyka struktury krystalicznej...

Pochodzenie miodu i zawartość wody	Numer pomiaru	Całkowita liczba kryształów N	Ilość kryształów frakcji 0-20 μm	Średnia pow. kryształu A_{sr}	Średnia wartość średnicy maksymalnej D_{max}	Średni obwód kryształu L_o	Wartość λ rozkładu wykładniczego
		[szt]	%	$[\mu\text{m}^2]$	$[\mu\text{m}]$	$[\mu\text{m}]$	
1	2	3	4	5	6	7	8
Miód wielokwiatowy W=18,2%	1	258	85,66	238,74	13,33	48,52	0,0750
	2	268	85,07	252,76	14,41	53,70	0,0694
	3	248	87,10	309,17	13,64	52,96	0,0733
	4	216	85,34	248,53	11,17	36,85	0,0895
	5	244	81,15	264,08	14,01	49,71	0,0714
	$\bar{S}_r$	247	84,86	262,66	13,31	48,35	0,0757
	SD	20	2,22	27,55	1,26	6,78	0,0080
Ziołomiód sosnowy W=18,4%	1	278	86,33	169,43	11,21	35,99	0,0892
	2	271	88,56	174,42	11,31	35,43	0,0884
	3	262	86,64	183,04	11,85	37,68	0,0844
	4	262	84,35	192,56	12,06	37,21	0,0829
	5	199	83,92	266,86	12,74	39,82	0,0785
	$\bar{S}_r$	254	85,96	197,26	11,83	37,23	0,0847
	SD	32	1,88	39,89	0,62	1,71	0,0044

Za efektywny parametr charakteryzujący strukturę należy uznać średnicę maksymalną kryształu. Wartości tej wielkości uzyskane dla poszczególnych struktur charakteryzują się stosunkowo małą wartością odchylenia standardowego – są charakterystyczne dla poszczególnych odmian miodu. Na podstawie średniej wartości średnicy maksymalnej można dokonać podziału na struktury drobnokrystaliczne charakteryzujące się wartościami $D_{max} < 10 \mu\text{m}$ oraz gruboziarniste o wartościach wyższych. W wyniku pomiarów stwierdzono, że miód z mniszka lekarskiego charakteryzuje się strukturą o najdrobniejszych kryształach. Przeciwnieństwem jest krupiec gryczany wykazujący najwyższą wartość średniej średnicy maksymalnej kryształów. Należy jednak zaznaczyć, że do pełnej charakterystyki struktury należy uwzględnić również inne parametry. Połączenie wartości średniej średnicy maksymalnej ze średnim obwodem kryształu umożliwia analizowanie również kształtu kryształu. Kryształy wydłużone charakteryzują się, bowiem większym obwodem odpowiadającym tej samej wartości średnicy maksymalnej. W oparciu o te parametry możliwe jest tworzenie wtórnych parametrów charakteryzujących strukturę.

Pewnego rodzaju zaskoczeniem w przeprowadzonych analizach jest stosunkowo mały rozrzut ilości kryształów frakcji najdrobniejszej dla badanych struktur krystalicznych (kolumna 4 w tab.1).

Dodatkowego omówienia wymagają wyniki uzyskane dla ziołomiodu sosnowego. Wartości liczbowe parametrów charakteryzujących strukturę nie odbiegają znacząco od innych miodów. Natomiast główne różnice, wyróżniające kryształy ziołomiodu zaobserwowano w barwie kryształów, która w warunkach interferometrii wynika bezpośrednio z ich grubości. Z tego też powodu wydaje się za celowe do analizy struktury krystalicznej miodu uwzględnienie również barwy poszczególnych kryształów.

Wnioski

1. Wyniki uzyskane przy pomocy komputerowej analizy obrazu pokazują, że w oparciu o fotografie wykonane w warunkach interferometrii birefrakcyjnej możliwa jest ilościowa charakterystyka struktury krystalicznej miodu.
2. Na podstawie średniej wartości średnicy maksymalnej kryształów możliwy jest podział na miody drobnokrystaliczne $\bar{D}_{\max} < 10 \mu\text{m}$ i grubokrystaliczne $\bar{D}_{\max} > 10 \mu\text{m}$.
3. Badane struktury miodów odmianowych charakteryzują się znaczącymi różnicami w wartościach analizowanych parametrów. Kwantytatywne wyróżniki struktury krystalicznej mogą być dodatkowym źródłem informacji wykorzystywanym do identyfikacji pochodzenia miodu [Popek 2002]. Niemniej przedstawione badania mają charakter wstępnego doniesienia i wymagają znacznie szerszych badań w celu stworzenia bazy danych na temat struktury krystalicznej różnych miodów.
4. Przedstawiona metodyka badawcza może być wykorzystana do badania wpływu mikrostruktury krystalicznej na właściwości reologiczne miodów skrzystalizowanych.

Bibliografia

- Bakier S.** 2000. Właściwości reologiczne miodu pszczelego w postaci skrzystalizowanej. Inżynieria Rolnicza 5 (16). Warszawa. s. 23-30.
- Bakier S.** 2003. Charakterystyka granulometryczna fazy krystalicznej występującej w miodzie pszczelim. Inżynieria Rolnicza 7 (49). Warszawa. s. 5-10.
- Bakier S.** 2003. Właściwości optyczne kryształów występujących w miodzie pszczelim. Inżynieria Rolnicza 8(50) Warszawa. s. 19-25.
- Bakier S.** 2006. Odwracalność procesu krystalizacji miodu. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego 16/28 Nr 1, Warszawa. s. 30-34.
- Bogdanov S.** 1987. Honigkristallisation und Honigqualität. Schweizerische Bienen-Zeitung 110(3). s. 84-92.
- Bonvehí S.** 1986. La cristallisation du miel. Facteurs qui l'affectent. Bulletin Technique Apicole 54(1). s. 37-48.
- Cavia M.M., Fernández-Muiño M.A., Gómez-Alonso E., Montes-Pérez M.J., Huidobro J.F. & Sancho M.T.** 2002. Evolution of fructose and glucose in honey over one year: influence of induced granulation. Food Chemistry 78(2). s. 157-161.
- Crone E.** 1975. Honey a comprehensive survey. Heinemann London. s. 275-284.
- Da-Wen S.** 2004. Computer vision – an objective, rapid and non-contact quality evaluation tool for the food industry. Journal of Food Engineering 61. s. 1-2.

- Diaz R., Gil L., Blasco M., Serrano C., Molt E., Blasco J.** 2004. Comparison of three algorithms in the classification of table olives by means of computer vision. *Journal of Food Engineering* 61. s. 101-107.
- Echigo T., Araghi M. & Yamagami, Y.** 1987. On crystallization of honey. *Honeybee Science* 8(2). s. 54-58.
- Lupano C.E.** 1997. DSC study of honey granulation stored at various temperatures. *Food Research International* Vol. 30 No. 9. s. 683-688.
- Popek S.** 2002. A procedure to identify a honey type. *Food Chemistry*, 79(3). s. 401-406.
- White J. W.** 1978. Honey. *Advances in Food Research* 24. s. 288-354.

Pracę wykonano w ramach pracy własnej W/WM/2/04

CRYSTALLINE STRUCTURE CHARACTERISTICS OF SOME POLISH HONEYS

Summary. The paper presents the results of investigations concerning the crystalline structure of some chosen kinds of Polish honeys. To study the honey crystals shearing interferometry was used. The quantitative characteristics of the honey structure was performed using computerized image analysis. The analysis included the following stereological parameters: number of crystals for each surface unit, mean surface area of crystals, average circumference of the crystal, the surface of the largest crystal and the largest linear dimension of the crystal. The results obtained demonstrate the significance of honey crystalline structure in the studies on honey. The data can be used not only to identify honey's origin but also for other purposes, for example, to determine the rheological properties of crystallized honey.

Key words: honey crystals, computerized image analysis, stereological methods

Adres do korespondencji:

Sławomir Bakier; e-mail: miodek@pb.bialystok.pl
Katedra Techniki Ciepłej i Inżynierii Rolniczej
Politechnika Białostocka
ul. Wiejska 45C
15-351 Białystok