

Государственное общеобразовательное учреждение  
«Коми республиканский лицей  
при Сыктывкарском государственном университете»  
Республика Коми

## **Изучение качества медовой продукции**

Исполнитель:  
Тентюков Федор Николаевич,  
учащийся 52 группы

Руководитель:  
Пчёлкина Галина Викторовна,  
преподаватель химии

Сыктывкар, 2019

## Оглавление

	стр.
Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	4
1.1. Методы фальсификации мёда	4
1.2. Пыльцевой анализ	4
1.3. Определение активности каталазы	5
Глава 2. Материалы и методика исследования	6
2.1. Пыльцевой анализ	6
2.2. Определение активности каталазы	6
Глава 3. Результаты и их обсуждение	8
3.1. Результаты пыльцевого анализа	8
3.2. Результаты анализа активности каталазы	11
Выводы	14
Литература	15
Приложение 1. Примеры пыльцевых зерен	16
Приложение 2. Фотографии упаковки мёда «Цветочный»	18

## **Введение**

Пчеловодство – одна из древнейших и важнейших отраслей сельского хозяйства не только в России, но и во всём мире. На пасеках производят ценные продукты: мёд, воск, пергу, прополис и т. д. В данной учебно-исследовательской работе мы подробнее рассмотрим мёд.

Натуральный мёд – полезный и питательный продукт: он содержит витамины В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, С, минералы (калий, кальций, медь, железо марганец и др.), а энергетическая ценность 100 г мёда составляет 304 ккал. [12] Также натуральный мёд обладает и целебными свойствами, например, он помогает излечить гастрит, язву, ангину и другие болезни. [3]

Грамотные покупатели всегда стараются выбрать натуральный продукт, однако на ярмарке, где мед продают непосредственно пасечники, или в магазине можно встретить фальсифицированный медовый продукт, который не только не представляет потребительской ценности, но и может быть опасен для здоровья человека. Продавцы мёда, дорожащие своей репутацией, придерживаются государственных стандартов, а недобросовестные продавцы могут реализовывать старый мёд либо продукт, изготовленный из сахарного сиропа или содержащий антибиотики. Практически невозможно визуально определить качество мёда.

Поэтому для авторов данной учебно-исследовательской работы представляет интерес изучение качества медовой продукции, реализуемой как индивидуальным предпринимателем, так и торговой сетью.

Цель: изучить качество нескольких образцов мёда, собранных пчёлами на севере Европейской части России.

Задачи:

- 1) изучить методы фальсификации медовой продукции;
- 2) изучить методику пыльцевого анализа и методику определения активности каталазы по А. Н. Баху и А. И. Опарину;
- 3) произвести исследование двух образцов мёда, собранного пчёлами на севере Европейской части России. Дать сравнительную характеристику и оценку качества этих образцов на основании пыльцевого анализа и изучения их каталазной активности.

Гипотеза: если в результате анализа образцов мёда обнаружена пыльца и активность каталазы, то мёд является натуральным.

Объект: медовая продукция севера Европейской части России.

Предмет: пыльцевой анализ и каталазная активность как методы определения фальсификации медовой продукции.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1. Методы фальсификации мёда

Фальсификация – это изменение с корыстной целью вида или свойства предметов. [7]

Существует множество способов фальсификации медовой продукции, но чаще всего применяются ассортиментная и качественная.

Ассортиментная фальсификация означает частичную или полную замену товара другим веществом так, что сохраняется сходство по одному или нескольким признакам. Встречаются добавление в продукт воды, другого дешёвого заменителя, имитирующего натуральный продукт и полная замена натурального продукта имитатором. Эти заменители делятся на пищевые и непищевые. К пищевым относятся более дешёвые продукты питания, схожие с натуральным мёдом, к непищевым – минеральные или органические вещества, непригодные для употребления в пищу, например, мел, известь, гипс.

Качественная фальсификация – применение добавок, предусмотренных рецептурой, с целью введения в заблуждение потребителя относительно истинных потребительских свойств товара. При качественной фальсификации товар подделывается с целью улучшения органолептических свойств при помощи пищевых или непищевых добавок более низкого качества. Другие потребительские свойства при этом методе фальсификации могут сохраняться или ухудшаться. [5]

Для выявления фальсифицированного медового продукта возможно использование таких методов анализа как пыльцевой анализ и анализ активности каталазы. По пыльцевому анализу можно установить, с каких именно медоносных трав собран пчелиный мёд, что подтверждает или противоречит заявленным производителем характеристикам медового продукта, выставленного на продажу. Каталаза является ферментом живых организмов, который катализирует разложение пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) – токсичного продукта утилизации молекулярного кислорода – и предотвращает накопление пероксида водорода в клетке.

## 1.2. Пыльцевой анализ

Пыльцевой анализ является стандартным методом определения ботанического происхождения мёда.

Пыльцевой анализ мёда – это микроскопическое исследование с целью установления принадлежности пыльцевых зёрен растениям. [9] Суть метода заключается в том, что пыльцевые зерна различных медоносов имеют характерную форму и размер. В «ГОСТ Р 52451-2005 Мёды монофлорные. Технические условия» дано описание пыльцевых зёрен растений. Форма пыльцевых зёрен растений может быть круглой, овальной, треугольной, многоугольной и т. д., на поверхности зёрен могут быть поры, шипы, бороздки (см. Приложение 1). [8]

Качественный пыльцевой анализ позволяет отличить мёд, собранный пчёлами с растений от падевого мёда и искусственного сахарного мёда, определить сорт мёда и его происхождение по наличию пыльцевых зёрен растений, характерных для местности, в которой расположена пасека.

### 1.3. Определение активности каталазы

Каталаза — фермент, катализирующий разложение перекиси водорода, образующейся в процессе биологического окисления, на воду и молекулярный кислород. [6] Каталаза вырабатывается в цветках растений и попадает в мёд вместе с пыльцой. Каталаза встречается только в натуральном мёде, следовательно, лабораторный анализ каталазной активности позволяет определить натуральность продукта. [2]

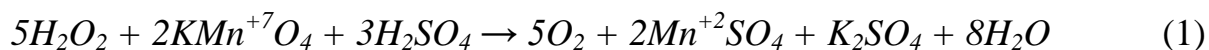
Определение активности каталазы проводится с помощью титриметрического анализа.

Титриметрический анализ — совокупность объемных методов количественного анализа, основанных на определении содержания вещества в растворе неизвестной концентрации с помощью измеренного количества другого раствора, концентрация которого точно известна (рабочего, стандартного раствора, или титранта). [4]

Титрование производят с помощью бюретки, заполненной титрантом до нулевой отметки. [1, 10] Конец титрования устанавливают либо визуально, а именно по изменению окраски вводимого индикатора, либо при помощи приборов.

Выделяют прямое, обратное и заместительное титрование. В первом случае применяется один рабочий раствор, так как определяемое вещество реагирует непосредственно с титрантом. Суть обратного титрования заключается в том, что к анализируемому веществу прибавляют заведомый избыток реагента и титруют его не вступивший в реакцию остаток. При заместительном титровании титруют один из продуктов реакции определяемого вещества и специального реагента, добавленного заранее. Для определения активности каталазы применяют обратное титрование: к раствору мёда сначала добавляют избыток пероксида водорода.

В титриметрическом анализе используются реакции осаждения, комплексообразования, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и другие реакции. При определении активности каталазы происходит данная окислительно-восстановительная реакция (1), в ходе которой пероксид водорода, не прореагировавший с каталазой, восстанавливает марганец в кислой среде:



## Глава 2. Материалы и методика исследования

Методы:

- титриметрический (объемный) анализ;
- пыльцевой анализ.

### 2.1. Пыльцевой анализ

В данной работе для проведения школьного эксперимента была адаптирована методика, указанная в «ГОСТ Р 52451-2005 Мёды монофлорные. Технические условия». [8]

Препарат для микроскопирования был приготовлен следующим образом:

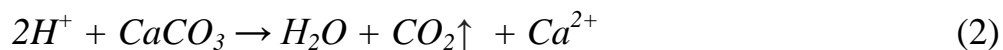
Была взята навеска мёда массой 20 г и помещена в стеклянный стаканчик. Данная навеска далее была растворена в 40 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перенесён в центрифужные пробирки и центрифугирован в течение 10 минут со скоростью 1000-3000 с<sup>-1</sup>. Надосадочная жидкость была удалена, а капли осадка перенесены при помощи стеклянной палочки на предметные стёкла и накрыты покровными стёклами. Препарат был рассмотрен под микроскопом с цифровой фотокамерой и сделаны фотоснимки пыльцевых зёрен. Позже была проведена идентификация обнаруженных пыльцевых зёрен в соответствии с изображениями зёрен в справочной литературе.

### 2.2. Определение активности каталазы

Для проведения эксперимента в школьных условиях был адаптирован метод определения активности каталазы по А. Н. Баху и А. И. Опарину.

Реактивы: вода дистиллированная; карбонат кальция (порошок); перманганат калия (порошок); серная кислота (концентрированная), раствор пероксида водорода 5%.

Навеска мёда массой 2-3 г была перемешана в ступке со стеклянными осколками. Для создания нейтральной среды был добавлен порошок CaCO<sub>3</sub> до прекращения выделения пузырьков газа, образующегося в результате реакции (2).



В процессе растирания была прилита вода в объёме 40-50 мл. Полученная смесь перенесена в мерную колбу, доведена водой до метки 100 мл и перемешана. После отстаивания в течение 15 минут смесь была отфильтрована. 40 мл полученного фильтрата были перемещены в две конические колбы вместимостью 200 мл, по 20 мл фильтрата в каждую.

Отдельно было приготовлено 6 мл водного раствора с массовой долей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 % и 10 мл водного раствора с массовой долей H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %. Также был приготовлен рабочий раствор с концентрацией перманганата калия 0,02 моль/л.

Содержимое одной из колб (контрольной) кипятили в течение 1 мин и

охладили до комнатной температуры. В обе колбы прилили по 20 мл дистиллированной воды и по 3 мл раствора  $H_2O_2$ , тщательно перемешали их содержимое и оставили при комнатной температуре на 30 мин. По окончании инкубации в каждую колбу прилили по 5 мл раствора серной кислоты, перемешали и оттитровали избыток  $H_2O_2$  раствором перманганата калия до образования розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Активность каталазы, выраженная в мкмоль пероксида водорода, расщепившегося под действием фермента в расчете на 1 г исследуемого материала за 1 мин, рассчитана по формуле (3):

$$X = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 20 \cdot 30} \quad (3),$$

где  $X$  – активность каталазы, Е/г;

$(a-b)$  – разность между объемами раствора с концентрацией перманганата калия 0,02 моль/л, пошедшего на титрование контрольной ( $a$ ) и опытной ( $b$ ) проб, мл;

$T$  – титр примененного для титрования раствора перманганата калия, г/мл;

50 – коэффициент пересчета на мкмоль  $H_2O_2$ ;

100 – общий объем приготовленного экстракта;

$m$  – масса взятого для анализа мёда, г;

20 – объем фильтрата, взятого для анализа, мл;

30 – время инкубации, мин. [11]

Расчёты для приготовления растворов ведутся по формулам (4, 5, 6, 7, 8, 9):

$$c = \frac{v}{V} \quad (4),$$

$$v = c \cdot V \quad (5),$$

$$T = \frac{m_{p.v.}}{v} \quad (6),$$

$$m = \rho \cdot V \quad (7),$$

$$m = v \cdot M \quad (8),$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{(\omega_3 - \omega_2)}{(\omega_1 - \omega_3)} \quad (9),$$

где  $c$  — молярная объёмная концентрация, моль/л;

$v$  — количество вещества, моль;

$V$  — объём, л;

$m$  – масса вещества, г;

$\rho$  — плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;

$M$  — молярная масса, г/моль;

$\omega_{1,2}$  — массовые доли вещества в смешиваемых растворах, г/мл;

$\omega_3$  — массовая доля вещества в полученном растворе, г/мл

## Глава 3. Результаты и их обсуждение



### 3.1. Результаты пыльцевого анализа





14 декабря 2018 года в лаборатории кабинета химии ГОУ «КРЛ при СГУ» (Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 12) был проведен пыльцевой анализ двух образцов мёда: «Разнотравье» (с. Объячево, Республика Коми, северо-восток Европейской части России) и «Цветочный» (д. Мойка, Новгородская область, северо-запад Европейской части России — фотографии упаковки мёда см. в Приложении 2) в соответствии с указанной методикой.



В результате данного анализа были обнаружены пыльцевые зёрна таких растений, как лиственница, клевер красный, василёк в образце мёда «Разнотравье» и капуста, горчица, одуванчик в образце мёда «Цветочный» (см. Таблица 1).

Наличие пыльцевых зёрен свидетельствует о том, что данные образцы медовой продукции являются цветочным мёдом, а не падевым или так называемым сахарным мёдом, то есть ни один образец не является фальсифицированным продуктом. Кроме того, в данных образцах обнаружены пыльцевые зёрна только тех растений, которые могут произрастать в указанном производителем месте сбора мёда.

Таблица 1. Пыльцевые зёрна в образцах мёда

Образец меда	Снимки пыльцы, увеличение	Пыльцевой анализ
Образец №1 Разнотравье с. Объячево	1.1 x400 	1 — лиственница 2 — василек
	1.2 x400 	1 — клевер красный

Образец меда	Снимки пыльцы, увеличение	Пыльцевой анализ
	<p>1.3 x400</p>  <p>1.3 x1000</p> 	<p>1 — ливственница</p> <p>1 — ливственница</p>
<p>Образец №2 Цветочный д. Мойка, Новгородская обл.</p>	<p>2.1 x400</p>  <p>2.2 x1000</p> 	<p>1 — одуванчик</p> <p>1 — капуста</p>

Образец меда	Снимки пыльцы, увеличение	Пыльцевой анализ
	<p>2.3 x1000</p> 	<p>1 — горчица</p>
	<p>2.4 x1000</p> 	<p>1 — горчица</p>

### 3.2. Результаты анализа активности каталазы

В 2019 году в лаборатории кабинета химии ГОУ «КРЛ при СГУ» (Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 12) был проведён анализ каталазной активности двух образцов мёда: 25 января – образца мёда «Цветочный» (д. Мойка, Новгородская область), 17 мая – образца мёда «Разнотравье» (с. Обьячево, Республика Коми) – в соответствии с указанной в разделе 2.2. методикой.

На титрование контрольных проб образца мёда «Цветочный» и образца мёда «Разнотравье» израсходовано 19,2 мл и 20,6 мл раствора перманганата калия соответственно. Раствор перманганата калия был приготовлен следующим образом: было взвешено 0,316 г перманганата калия, в мерную колбу с перманганатом калия была прилита вода до отметки в 100 мл. Необходимая масса перманганата калия была рассчитана по формулам (5,8):

$$m_{KMnO_4} = M \cdot \nu = M \cdot c \cdot V = 158 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,316 \text{ г}$$

Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 10%: концентрированную серную кислоту объёмом  $V(\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}) = 5,46$  мл с плотностью  $\rho = 1,83$  г/мл растворить в дистиллированной воде и довести объём раствора в мерной колбе до метки 100 мл дистиллированной водой. Для вычисления необходимого объёма серной кислоты была использована формула (7).

$$m = 1,83 \text{ г/мл} \cdot 5,46 \text{ мл} = 10 \text{ г}$$

Для приготовления 1%-го раствора перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  из 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  необходимо воспользоваться «правилом креста» по формуле (9):  $V(\text{H}_2\text{O}_2 - 3\%) : V(\text{H}_2\text{O} - \text{дист.}) = 1:2$  (к 3,33 мл 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  прибавить 6,66 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Объём рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование опытной пробы, и каталазная активность для каждого эксперимента представлены в таблице (2), а также активность каталазы наглядно отображена в диаграмме 1:

Таблица 2. Активность каталазы в образцах мёда

Образец мёда	Номер эксперимента	Объём раствора перманганата калия, израсходованный на титрование опытной пробы, мл	Активность каталазы, Е/г	Средняя активность каталазы в образце, Е/г
Образец №1 Цветочный д. Мойка, Новгородская обл.	1	17,8	0,0127	0,0084
	2	18,4	0,0072	
	3	18,6	0,0054	
Образец №2 Разнотравье с. Объячево	1	20	0,0056	0,0056
	2	19,9	0,0066	
	3	20,1	0,0047	

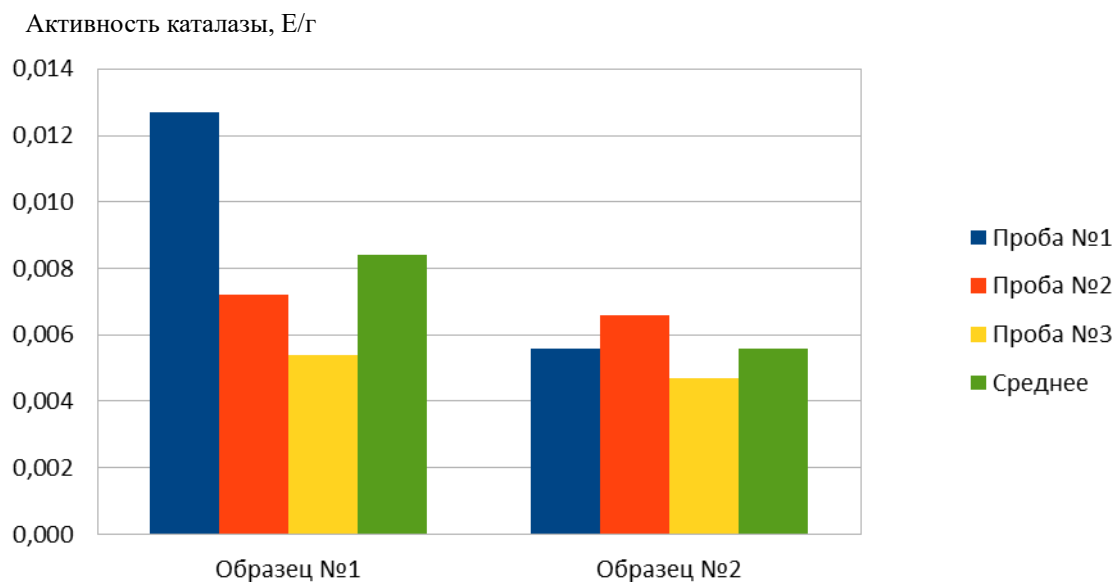


Рисунок 1. Диаграмма активности каталазы в образцах мёда

Активность каталазы рассчитана по формуле (3):

$$X = \frac{(19,2 - 17,8) \cdot 0,00316 \cdot 50 \cdot 100}{2,9 \cdot 20 \cdot 30} = 0,0127$$

$$X = \frac{(19,2 - 18,4) \cdot 0,00316 \cdot 50 \cdot 100}{2,9 \cdot 20 \cdot 30} = 0,0072$$

$$X = \frac{(19,2 - 18,6) \cdot 0,00316 \cdot 50 \cdot 100}{2,9 \cdot 20 \cdot 30} = 0,0054$$

$$X = \frac{(20,6 - 20) \cdot 0,00316 \cdot 50 \cdot 100}{2,8 \cdot 20 \cdot 30} = 0,0056$$

$$X = \frac{(20,6 - 19,9) \cdot 0,00316 \cdot 50 \cdot 100}{2,8 \cdot 20 \cdot 30} = 0,0066$$

$$X = \frac{(20,6 - 20,1) \cdot 0,00316 \cdot 50 \cdot 100}{2,8 \cdot 20 \cdot 30} = 0,0047$$

Положительная каталазная активность данных образцов мёда означает, что медовый продукт прошёл через пищеварительную систему пчелы, следовательно, ни мёд «Разнотравье», ни мёд «Цветочный» не является фальсификацией.

## **Выводы**

В ходе изучения проблемы фальсификации и качества медовой продукции были сделаны следующие выводы:

- Пыльцевой анализ двух образцов мёда («Разнотравье» и «Цветочный») показал их природное происхождение, так как в них были обнаружены пыльцевые зёрна медоносных растений. Оба образца содержат пыльцевые зёрна растений, характерных для указанного производителем места сбора мёда.

- Положительная активность каталазы в обоих образцах мёда, выраженная в мкмоль пероксида водорода, расщепившегося под действием фермента в расчёте на 1 г вытяжки из исследуемого мёда, также доказывает натуральность происхождения данных образцов.

Таким образом, гипотеза о возможности подтверждения натурального происхождения мёда путём пыльцевого анализа и анализа активности каталазы была подтверждена.

## Литература

1. Алексеев В. Н., Количественный анализ, 4 изд. — М.: Издательство «Химия», 1972
2. Виноградова Т. В., Зайцев Г.П. Пчела и здоровье человека — М: Россельхозиздат, 1966
3. Даников Н.И. Целебный мёд — М.: Эксмо, 2012
4. Жолнин А.В. Общая химия : учебник; Под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 400 с.
5. Заикина В. И. Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации: Учебное пособие. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2012. — 168 с.
6. Фирсов Н.Н. Микробиология: словарь терминов — М: Дрофа, 2006
7. Большой энциклопедический словарь, 2000. — 1456 с.
8. ГОСТ Р 52451—2005 Меды монофлорные. Технические условия
9. ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ВЕТЕРИНАРНОМУ И ФИТОСАНИТАРНОМУ НАДЗОРУ. Пыльцевой анализ мёда. — Режим доступа — URL: <http://mvl-saratov.ru/pylcevoj-analiz-myoda> (дата обр. 03.03.2019)
10. Домина Н.Г., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Чемерис Н.А. Аналитическая химия. Гипертекстовое учебное пособие. — Режим доступа — URL: <https://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/> (дата обр. 03.03.2019)
11. Основы химии обмена веществ растений [Электронный ресурс] : сб. описаний лаб. работ для студ. Напр. бакалавриата 250100.62 «Лесное дело» всех форм обучения : самост. учеб. электрон. изд. / Сыкт. лесн. ин-т ; сост.: Э. И. Фёдорова. — Электрон. дан. — Сыктывкар : СЛИ, 2014. — Режим доступа — URL:<http://62.182.30.44/ft/301-001273.pdf> (дата обр. 03.03.2019)
12. US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory. USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 21.

## Приложения

### Приложение 1. Примеры пыльцевых зерен.

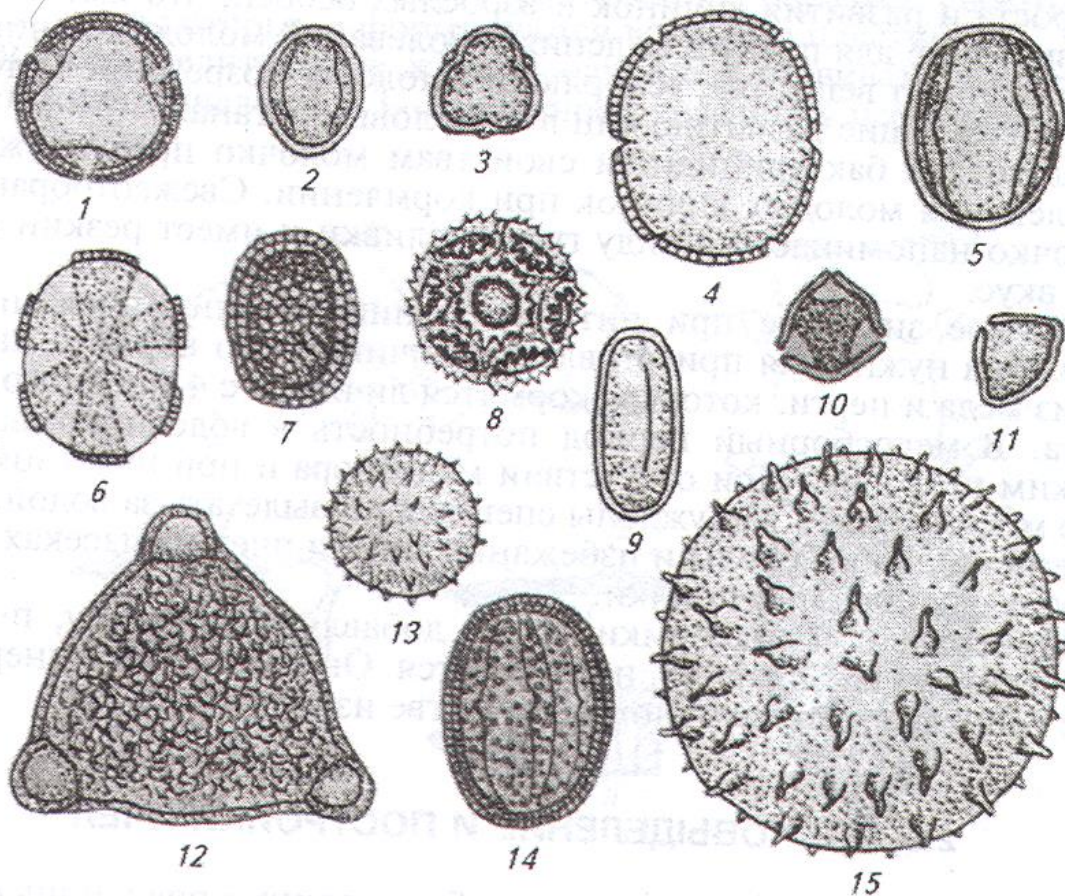


Рисунок 1.1 — Пыльцевые зерна важнейших медоносных и пыльценосных растений: 1 – липа; 2 – белый клевер; 3 – ива; 4 – будра; 5 – клевер красный; 6 – шалфей, 7 – горчица; 8 – одуванчик; 9 – эспарцет; 10 – орешник (лещина); 11 – акация белая; 12 – иван-чай; 13 – подсолнечник; 14 – гречиха; 15 – хлопчатник [Источник — Интернет URL: <https://ok-t.ru/helpik.org/baza3/28479369357.files/image117.png>]

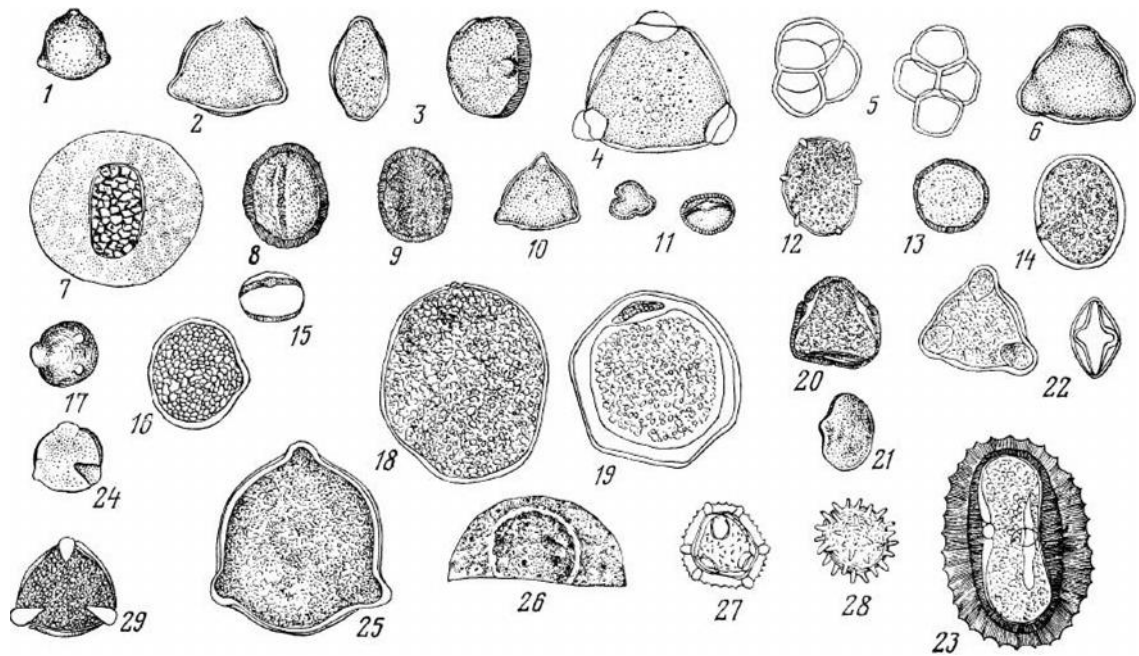


Рисунок 1.2: Пыльцевые зерна основных медоносных растений: 1 — белая акация; 2 — боярышник; 3 — василек; 4 — валериана; 5 — вереск; 6 — вишня; 7 — вика мохнатая; 8 — гречиха; 9 — горчица; 10 — дуб; 11 — ива; 12 — иссоп; 13 — капуста; 14 — клевер белый; 15 — каштан конский; 16 — клевер красный; 17 — клевер розовый; 18 — кукуруза; 19 — ливенница; 20 — липа; 21 — люцерна; 22 — малина; 23 — мордовик; 24 — мак; 25 — огурец; 26 — огуречная трава; 27 — одуванчик; 28 — подсолнечник; 29 — рапс.

Источник — Интернет URL: <https://ozlib.com/html/img/18/21186/76.png>

## Приложение 2. Фотографии упаковки мёда «Цветочный»



*Рисунок 2.1 — Мёд "Цветочный" (ООО «Медовый Дом», Новгородская обл., Батецкий район, д. Мойка). Вид сбоку. Фотография автора*



*Рисунок 2.2 — Мёд "Цветочный". Вид сверху. Фотография автора*



*Рисунок 2.3 — Мёд "Разнотравье" (частное пчеловодческое хозяйство, Республика Коми, Прилузский район, с. Объячево). Фотография автора*