

УДК 535.346.1

DETECTION OF ADULTERATED BEESWAX BY THE METHOD OF INFRARED REFLECTION SPECTROSCOPY

V. Vyshniak, S. Litvynchuk, V. Nosenko, Y. Korobka

National University of Food Technologies

V. Dombrovskiy

Bikiper company "Kyivoblbdzholoprom"

Key words:

Beeswax

Falsification of beeswax

IR spectroscopy

Article history:

Received 11.07.2019

Received in revised form
05.08.2019

Accepted 23.08.2019

Corresponding author:

V. Vyshniak

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The problem of identification of natural beeswax and detection of foreign impurities in it is considered in the paper. The urgency of this task is explained by the fact that beeswax is widely used in many sectors of the economy. Great part of the resulting wax goes back to beekeeping for the industrial production of honeycomb.

Honeycomb made from counterfeit wax can lead to poor quality of bee products, including honey.

A series of samples of natural beeswax with different concentrations of foreign impurities (paraffin and ceresin) were prepared for the research. Natural beeswax was obtained by melting the honeycombs in a standard device using water vapor.

In this work, we studied the infrared reflection spectra from the surfaces of samples with different morphology (smooth surface and ground sample). After the samples were melted, the substance was poured into a special form, where it solidified, thus smooth surfaces were obtained. Then, solid samples were mechanically grounded. The reflection spectra were investigated using an «Infrared-61» spectrometer.

It was found that the obtained infrared spectra of reflection from the smooth surfaces of the samples (beeswax, paraffin, ceresin and mixtures) have a similar structure. The IR reflection spectra have two pronounced maxima of different intensities, which correspond to the wavelengths of 1014 and 1726 nm.

The infrared spectra of diffuse reflection from crushed samples undergo certain changes in comparison with the spectra from the smooth surface of the samples. The maximum intensities of the spectrum do not change their position. At the same time, there is a redistribution of spectral lines in intensity.

The infrared spectrum of natural beeswax has a number of features that distinguish it from other spectra of the tested samples. This fact leads to the conclusion that the proposed method can be applied for preliminary analysis of wax raw materials. The wax raw material research methodology described in this paper can be successfully used at wax processing enterprises to detect counterfeit beeswax.

DOI: 10.24263/2225-2924-2019-4-18

ВИЯВЛЕННЯ ФАЛЬСИФІКАТИВ БДЖОЛИНОГО ВОСКУ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ВІДБИВАННЯ

В. В. Вишняк, С. І. Літвинчук, В. Є. Носенко, Ю. В. Коробка

Національний університет харчових технологій

В. П. Домбровський

ТОВ «Київоблбджолопром»

У статті розглянуто проблему ідентифікації натурального бджолиного воску та виявлення в ньому сторонніх домішок. Актуальність цієї проблеми пояснюється тим, що бджолиний віск широко застосовується в багатьох галузях народного господарства. Значна частина отриманого воску повертається у бджільництво для промислового виробництва воцини. Воцина, виготовлена з фальсифікованого воску, може призводити до погіршення якості продуктів бджільництва, зокрема меду.

Вивчено інфрачервоні спектри відбивання натурального бджолиного воску та його фальсифікатів (з вмістом парафіну та церезину) в діапазоні хвиль від 1330 до 2370 нм, а також виявлено їхні особливості з метою проведення якісного аналізу. Для проведення досліджень були підготовлені зразки натурального бджолиного воску з різною концентрацією сторонніх домішок. Віск отримано шляхом переплавлення стільників у паровій воскотопці.

Досліджено інфрачервоні спектри відбивання від декількох поверхонь зразків, а саме: гладкої поверхні, що утворюється після плавлення та твердіння зразка, і від подрібнених зразків. Спектри відбивання досліджувались за допомогою спектрометра «Infrapid-61». Встановлено, що отримані інфрачервоні спектри відбивання від гладких поверхонь зразків (бджолиного воску, парафіну, церезину та їх сумішей) мають подібну структуру з двома явно вираженими максимумами різної інтенсивності на довжинах хвиль 1014 та 1726 нм.

Інфрачервоні спектри дифузного відбивання подрібнених зразків зазнають певних змін порівняно із спектрами від гладкої поверхні зразків. Найбільш інтенсивні максимуми не змінюють свого положення, але відбувся перерозподіл спектральних ліній за інтенсивністю.

Інфрачервоний спектр натурального бджолиного воску має ряд особливостей, які відрізняють його від інших спектрів досліджуваних зразків. Запропонований метод може бути застосований для первинного аналізу воскової сировини й успішно використовуватися для виявлення фальсифікованого бджолиного воску.

Ключові слова: бджолиний віск, фальсифікат, ІЧ спектроскопія.

Постановка проблеми. Бджолиний віск широко застосовується в багатьох галузях народного господарства, а також у металургійній, електротехнічній, хімічній, фармацевтичній, харчовій промисловості [1; 2]. Зокрема, він використовується при виробництві сиру та цукерок, а також як покриття

фруктів та овочів з метою збільшення їхнього терміну зберігання [3]. Але найбільша частина воску повертається у бджільництво для промислового виробництва вощини.

Віск, що має сторонні домішки, називається фальсифікованим воском (фальсифікатом) [4—6]. Саме такий віск створює серйозну загрозу для галузі бджільництва, викликає суттєві економічні та іміджеві втрати галузі, погіршує добробут медоносних бджіл. Вощина, виготовлена з фальсифікованого воску, може погіршувати якість продуктів бджільництва, зокрема меду [7]. Серед найбільш поширених домішок, які додають у бджолиний віск, є парафін та церезин, рідше зустрічається мікрочастинчатий віск, стеаринова кислота, глина, пісок, твердий жир, крейда, гіпс тощо [8].

Висока вартість натурального бджолиного воску порівняно з іншими воскоподібними продуктами (такими як парафін, церезин) робить його привабливим для фальсифікацій [8]. Цьому сприяє і той факт, що за зовнішніми ознаками виявити домішки досить складно, а лабораторні дослідження таких зразків передбачають застосування відповідних фізико-хімічних методів і додаткових витрат.

В Україні виготовлення вощини здійснюється відповідно до ДСТУ 7172:2010. Згідно із національним стандартом використання фальсифікованого воску в процесі виготовлення вощини не допускається.

Існує ряд класичних методів перевірки автентичності бджолиного воску та контролю його якості: органолептичний, хроматографічний, різні хімічні методи тощо [9]. Проте такі дослідження є довготривалими та призводять до руйнування зразків, що суттєво ускладнює можливість повторного дослідження одного і того ж зразка. Тому виникає нагальна потреба у сучасних методах контролю якості та безпечності продуктів бджільництва [10; 11]. Особливо це актуально у зв'язку з тим, що фальсифікований бджолиний віск становить пряму загрозу існуванню медоносних бджіл і може призводити до погіршення якості продуктів бджільництва. Використання високоякісного натурального бджолиного воску — необхідна умова отримання органічних (натуральних) продуктів бджільництва [12].

У пропонованому дослідженні методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії відбивання в ближній області спектру були досліджені зразки натурального бджолиного воску та його фальсифікату. Цей метод є швидким, прямим і відносно неруйнівним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом значна увага приділяється дослідженню бджолиного воску. Зокрема, у [8] запропоновано новий прямий метод дослідження воску без використання хімічних реагентів. Використовується метод ІЧ спектроскопії у середньому діапазоні довжин хвиль (4000 до 650 cm^{-1}). Така методика дає змогу проводити ідентифікацію бджолиного воску та виявляти в ньому сторонні домішки. Результати роботи були підтверджені паралельними дослідженнями, проведеними із використанням високотемпературної газової хроматографії [8]. Незважаючи на увагу науковців до цієї проблематики, нині для виробництва є актуальним виявлення фальсифікованого бджолиного воску доступним, сучасним, швидким і надійним методом.

Мета досліджень: вивчення ІЧ спектрів відбивання натурального бджолиного воску та його фальсифікатів (з вмістом парафіну та церезину), а також виявлення їхніх особливостей з метою проведення якісного аналізу зразків.

Матеріали і методи. Віск був отриманий на пасіці Києво-Святошинського району Київської області шляхом переплавлення старих стільників у паровій воскотопці. Віск деякий час зберігався в темному місці при кімнатній температурі у вигляді циліндричної брили у щільно закритій мішковині. Для проведення експериментів використовувався парафін, який застосовується в медичних цілях. Церезин був взятий на підприємстві воскопереробної галузі, який потрапив туди у вигляді фальсифікованої сировини. За зовнішніми ознаками (колір, пластичність, крихкість, структура злому тощо) зразок був ідентичний до натурального бджолиного воску. У процесі проведення хімічного аналізу було встановлено, що досліджуваний зразок являє собою саме церезин. Такий факт підтверджує необхідність проведення ретельного аналізу воскової сировини за допомогою сучасних фізико-хімічних методів.

Перед початком досліджень зразки були розплавлені до рідкого стану при мінімальній температурі плавлення. У подальшому рідину виливали у спеціальну форму, де вона охолоджувалася до кімнатної температури і затвердівала. У такий спосіб були отримані зразки натурального бджолиного воску, парафіну та церезину. Аналогічно були підготовані зразки з різною концентрацією парафіну та церезину в натуральному бджолиному воску. Відносну однорідність зразків отримували за рахунок перемішування компонентів у процесі плавлення, їх невеликої маси та, як наслідок, досить малого часу твердіння (близько декількох хвилин). Незважаючи на дещо різні густини змішуваних компонентів, вищезгадані фактори дали змогу уникнути явного розшарування досліджуваних зразків. Вони мали циліндричну форму з діаметром 5 см та висотою 5 мм, що відповідало розмірам кювети ІЧ-спектрометра відбивання. Під час процесу твердіння утворювалася гладка (глянцева) поверхня.

Для отримання спектрів дифузного відбивання у ближній ІЧ-області кожний зразок був механічно подрібнений за допомогою пристрою, який являє собою сукупність металевих еквідистантних ножів однакового розміру.

Досліджували інфрачервоні спектри відбивання від декількох поверхонь зразків, а саме: гладкої поверхні, що утворюється після плавлення та твердіння зразка, і від подрібнених зразків. Спектри відбивання досліджувались за допомогою спектрометра «Infrarid-61» в ближньому ІЧ-діапазоні від 1330 до 2370 нм. Спочатку реєструвалась інтенсивність світла I_0 — спектр відбивання від еталону, що є складовою частиною приладу. Потім був отриманий спектр відбивання від досліджуваного зразка I_3 . Відбивальна здатність R , що реєстрував прилад, дорівнює відношенню інтенсивностей $R = I_3/I_0$ на певній довжині світлової хвилі. Інфрачервоні спектри відбивання представлені у вигляді залежності $T = \lg(1/R)$ від довжини світлової хвилі.

Результати і обговорення. В процесі експерименту були підготовлені зразки натурального бджолиного воску з різною концентрацією парафіну та церезину.

На рис. 1 показані типові ІЧ-спектри відбивання від гладкої та подрібненої поверхонь досліджуваних зразків: Р — парафін; С — церезин; W — віск; WC — суміш бджолиного воску та церезину; WCP — суміш воску, парафіну та церезину; WP — суміш воску та парафіну. Представлені спектри відбивання відповідають зразкам з однаковим вмістом різних компонентів. Усі спектри мають подібну структуру, проте спостерігаються декілька явно виражених максимумів на довжинах хвиль 1394, 1414, 1533, 1726 та 1759 нм. Це відповідає спектральним особливостям: *a*, *b*, *d*, *f*, *g* (рис.1 та табл. 1). Найбільш характерні мінімуми спостерігаються на довжинах хвиль 1510 та 1581 нм, що відповідають спектральним особливостям *c* та *e* (рис. 1 та табл. 1).

Таблиця 1. Спектральні особливості та відповідні їм довжини хвиль

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	h'	i'
$\lambda, \text{нм}$	1394	1414	1510	1533	1581	1726	1759	2255	2294	2274	2291

Найбільша інтенсивність у спектрі відбивання відповідає довжині хвилі 1726 нм. Аналізуючи положення максимумів спектральних ліній на цій довжині хвилі (спектральна особливість *f*) для гладкої поверхні (табл. 2) можна зазначити, що вони розміщені в такій послідовності: С, Р, W, WPC, WP, WC.

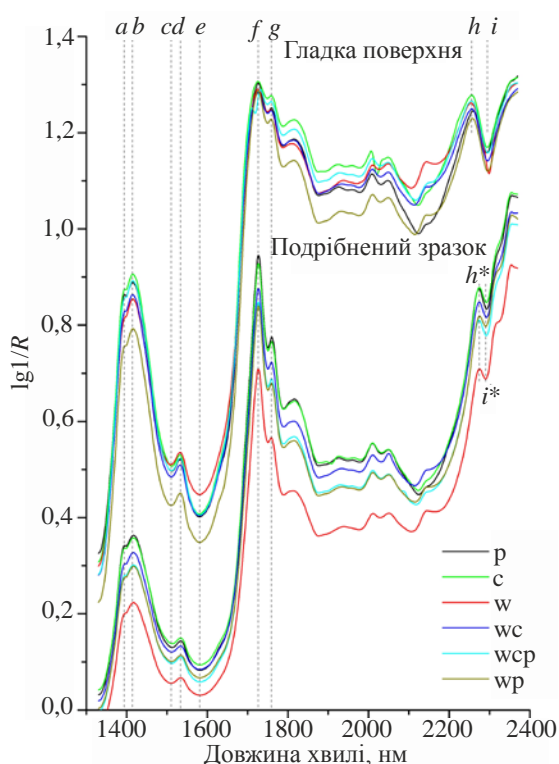


Рис. 1. Інфрачервоні спектри відбивання натурального бджолиного воску та його фальсифікату

Таблиця 2. Значення інтенсивності спектра відбивання для відповідних спектральних особливостей

Спектральна особливість	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	
Зразок	Гладка поверхня зразку					
	P	0,863	0,889	0,521	1,302	1,252
	C	0,874	0,906	0,530	1,307	1,277
	W	0,815	0,854	0,536	1,291	1,247
	WC	0,828	0,863	0,509	1,284	1,246
	WCP	0,857	0,892	0,523	1,290	1,265
	WP	0,756	0,793	0,451	1,287	1,228
	Подрібнений зразок					
	P	0,341	0,363	0,143	0,945	0,775
	C	0,336	0,358	0,150	0,928	0,766
	W	0,200	0,223	0,067	0,709	0,566
	WC	0,303	0,327	0,133	0,876	0,723
	WCP	0,280	0,302	0,110	0,848	0,688
	WP	0,276	0,299	0,114	0,840	0,680

У випадку подрібненого зразка відбувається перерозподіл спектральних ліній (табл. 2) у такій послідовності: P, C, WC, WCP, WP, W. Відмінності в значеннях інтенсивності максимумів спектральних ліній у цьому випадку для різних зразків стають більш помітні.

Детальний аналіз спектрів відбивання досліджуваних зразків дає змогу виявити спектральні закономірності, отримані експериментальні дані можуть бути використані при ідентифікації натурального бджолиного воску та його фальсифікату.

Подрібнений зразок. Співвідношення інтенсивностей піків на довжинах хвиль 1726 та 1414 нм для досліджуваних зразків $T_{(f)}/T_{(b)} = T_{(1726)}/T_{(1414)}$ змінюється в межах від 2,59 до 3,18 (табл. № 3). Максимальне значення параметра $T_{(f)}/T_{(b)} = 3,18$ відповідає натуральному бджолиному воску. Величина $T_{(b)}/T_{(d)}$ змінюється в межах від 2,46 до 3,33, максимальне значення даного параметра відповідає $T_{w(b)}/T_{w(d)} = 3,33$ воску; відповідно мінімальне значення $T_{w(d)}/T_{w(b)} = 0,30$ також відповідає воску, а значення величини $T_{(d)}/T_{(b)}$ лежать у діапазоні від 0,30 до 0,42. Максимальне значення величини $T_{\max(f)}/T_{\max(d)} = 10,58 = T_{w(f)}/T_{w(d)}$ належить натуральному бджолиному воску.

Таблиця 3. Значення характерних співвідношень спектральних максимумів воскоподібних сполук

	T_b/T_d	T_d/T_b	T_d/T_f	T_f/T_d	T_b/T_f	T_f/T_b	T_f-T_b	T_b-T_d	T_f-T_d
	Гладка поверхня зразка								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P	1,71	0,59	0,40	2,50	0,68	1,47	0,41	0,37	0,78
C	1,71	0,59	0,41	2,47	0,69	1,44	0,40	0,38	0,78
W	1,60	0,63	0,41	2,41	0,66	1,51	0,44	0,32	0,76
WC	1,70	0,59	0,40	2,52	0,67	1,49	0,42	0,35	0,77
WCP	1,71	0,59	0,41	2,46	0,69	1,45	0,40	0,37	0,77
WP	1,76	0,57	0,35	2,86	0,62	1,62	0,49	0,34	0,84

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Подрібнений зразок									
P	2,53	0,40	0,15	6,59	0,38	2,60	0,58	0,22	0,80
C	2,39	0,42	0,16	6,20	0,39	2,59	0,57	0,21	0,78
W	3,33	0,30	0,09	10,59	0,31	3,18	0,49	0,16	0,64
WC	2,46	0,41	0,15	6,59	0,37	2,68	0,55	0,19	0,74
WCP	2,74	0,36	0,13	7,72	0,36	2,81	0,55	0,19	0,74
WP	2,63	0,38	0,14	7,39	0,36	2,81	0,54	0,18	0,72

Аналізуючи отримані результати, наведені в табл. 3, можна зробити висновок, що мінімальні значення величин для таких співвідношень $T_{(d)}/T_{(f)}=0,09$, $T_{(b)}/T_{(f)}=0,31$, а також мінімальні значення для характеристичних параметрів спектра $T_{(f)} - T_{(b)}=0,49$, $T_{(b)}-T_{(d)}=0,16$, $T_{(f)}-T_{(d)} = 0,64$ також відповідають натуральному бджололиному воску.

Гладка поверхня зразка. З даних, представлених у табл. 3, випливає, що мінімальне співвідношення $T_{(b)}/T_{(d)} = 1,59$ та максимальне співвідношення $T_{(d)}/T_{(b)} = 0,63$ відповідають натуральному бджололиному воску.

Слід зазначити, що до певних незручностей застосування методу ІЧ спектроскопії відбивання можна віднести той факт, що спектри мають подібну структуру, а отже, їх важко візуально відрізнити один від одного (рис. 1). Запропонована методика досліджень потребує удосконалення при виявленні домішок малої концентрації (декількох відсотків і менше). Інтерпретація результатів може бути ускладнена за умови наявності великої кількості домішок різної хімічної природи. При дослідженнях потрібно враховувати стан поверхні зразка і, якщо існує потреба, подрібнювати (розламувати) зразок або робити його переплавку. В разі наявності великої кількості води в бджололиному воску (більше 20%) застосування інфрачервоної спектроскопії малоефективне.

Висновки

Інфрачервоні спектри відбивання в діапазоні довжин хвиль 1330—2370 нм від гладких поверхонь зразків (бджололиного воску, парафіну, церезину та їх сумішей) мають подібну структуру з двома явно вираженими максимумами різної інтенсивності на довжинах хвиль 1014 та 1726 нм.

Інфрачервоні спектри дифузного відбивання подрібнених зразків зазнають певних змін порівняно зі спектрами від гладкої поверхні зразків. Найбільш інтенсивні максимуми не змінюють свого положення, але відбувається перерозподіл спектральних ліній за інтенсивністю.

ІЧ спектр натурального бджололиного воску має ряд особливостей, які відрізняють його від інших спектрів досліджуваних зразків. Це дає змогу зробити висновок, що запропонований метод може бути застосований для первинного аналізу та ідентифікації зразків натурального бджололиного воску і може бути успішно використаний для виявлення його фальсифікатів.

Водночас варто зазначити, що питання ідентифікації та виявлення сторонніх домішок у бджололиному воску потребує подальшого вивчення.

Література

1. Filippo Fratini, Giovanni Cilia, Barbara Turchi, Antonio Felicioli (2016), Beeswax: A minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 9 (9), P. 839—843.
2. Abhay Dinker, Madhu Agarwala, G. D. Agarwalb (2017), Experimental Study on Thermal Performance of Beeswax as Thermal Storage Material, *Materials Today: Proceedings*, 4 (9), P. 10529—10533.
3. Basharat Yousuf, Ovais Shafiq Qadri, Abhaya Kumar Srivastav (2018), Recent developments in shelf-life extension of fresh-cut fruits and vegetables by application of different edible coatings: A review, *LWT*, 89, P. 198—209.
4. Monia Perugini, Serena M. R. Tulini, Daniela Zezza et al. (2018), Occurrence of agrochemical residues in beeswax samples collected in Italy during 2013—2015, *Science of The Total Environment*, 625, P. 470—476.
5. J. Serra Bonvehi, F. J. Orantes Bermejo (2012), Detection of adulterated commercial Spanish beeswax, *Food Chemistry*, 132(1), P. 642—648.
6. Jorge Harrieta, Juan Pablo Campáa, Mauricio Grajales et al. (2017), Agricultural pesticides and veterinary substances in Uruguayan beeswax, *Chemosphere*, 177, P. 77—83.
7. Lidija Sveenjok, Ozren Jovieb, Sasa Prduna et al. Influence of beeswax adulteration with paraffin on the composition and quality of honey determined by physico-chemical analyses, ¹H NMR, FTIR-ATR and HS-SPME/GC-MS. *Food Chemistry*, 2019, 291, P. 187—198.
8. Miguel Maia, Ana I. R. N. A. Barros, Fernando M. Nunes (2013), A novel, direct, reagent-free method for the detection of beeswax adulteration by single-reflection attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy, *Talanta*, 107, pp. 74—80.
9. Miguel Maia, Fernando M. Nunes (2013), Authentication of beeswax (*Apis mellifera*) by high-temperature gas chromatography and chemometric analysis, *Food Chemistry*, 136 (2), P. 961—968.
10. Kamila Mitrowska, Maja Antczak (2015), Determination of sulfonamides in beeswax by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 1006, P. 179—186.
11. Jiménez J. J., Bernal J. L., M. J. del Nozal et al. (2006), Sample preparation methods for beeswax characterization by gas chromatography with flame ionization detection, *Journal of Chromatography A*, 2, P. 262—272.
12. Livia O., Patrizio P., Cinzia M., Enzo M. (2003), Organic Beekeeping and Acaricide Residues in Beewax. Research in the Lazio Region (Central Italy), *Apiacta*, 38, P. 40—45.