دانشکده کشاورزی

گروه علوم و صنایع غذایی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته علوم و صنایع غذایی

عنوان

طبقه‌بندی تقلبات عسل با قندهای مرکب با بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی و استفاده از آنالیز آماری چند متغیره

اساتید راهنما

دکتر محسن اسمعیلی **دکتر محمد علیزاده خالد آباد**

اساتید داور

پروفسور اصغر خسروشاهی اصل **دکتر محمود رضازاد باری**

تنظیم و نگارش

صابر امیری

بهمن ماه ۹۱

حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ است.

تقدیم

این رساله را که حاصل تحقیق و پژوهش پر زحمت شبانه روزی یک ساله‌ام بوده است را درکمال امتنان تقدیم می‌کنم...

به پدر فداکار و مادر مهربانم

به پاس قلب‌های بزرگشان و تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی که در سایه درخت پربار وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمودم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم. چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی‌ام بوده‌اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در وادی این زندگی پر از فراز و نشیب برایم آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می‌آورم، خورشیدی شدی و از روشنایی‌ات جان گرفتم و در نا-امیدی‌ها نازم را کشیدی و لبریزم کردی از شوق، اکنون حاصل دستان خسته‌ات رمز موفقیتم شد، به خودم تبریک می‌گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را، ندارد...

و تو ای مادر، ای شوق زیبای نفس کشیدن، ای روح مهربان هستی‌ام، تو رنگ شادی‌هایم شدی و لحظه‌ها را با تمام وجود از من دور کردی و عمری خستگی‌ها را به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش پیروزی را به من بچشانی...

به خواهر عزیزتر از جانم

به پاس عاطفه سرشارش که از بطن مادری وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من گشته و همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بود.

به برادرعزیزم

به پاس محبت‌های بی دریغش که هرگز فروکش نمی‌کند و وجودش مایه دلگرمی من می‌باشد.

تقدیر و تشکر

به مصداق آیه‌ی شریفه "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر اللّه عزّ و جلّ"

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند، و سلام و دورد بر رسول مکرم اسلام و خاندان آن حضرت، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است، و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت استاد، اجّل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی ایشان، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از استاد، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تأمین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه...

از اساتید راهنمای فرزانه و دلسوزم جناب آقای **دکتر محسن اسمعیلی** و جناب آقای **دکتر محمد علیزاده** که در کمال سعهٔ صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفته وهمواره پشتیبان و مشوق من بودند و به من درس درستی و پشتکار دادند با تمام وجود قدردانی می‌کنم.

از اساتید گرانقدرم جناب آقای دکتر رضازادباری و جناب آقای مهندس خشایی به پاس نکته‌های دلاویزشان در صحیفه سخن که برایم راهگشا بودند و به من درس صبر و تقوا آموختند از صمیم قلب قدردانی می‌کنم.

از استاد ارجمندم جناب آقای پرفسور خسروشاهی، مدیریت محترم کرسی گروه، که در دوران تحصیلم در دانشگاه ارومیه افتخار شاگردی این بزرگوار را داشته‌ام، همچنین از سایر اساتید محترم گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه جناب آقای دکتر پیروزی فرد و سرکار خانم دکتر زینالی که به فراخور حال خوشه چین خرمن علمشان بوده‌ام کمال تشکر را داشته و از خداوند متعال طول عمر، سلامت و سعادت را برایشان مسئلت دارم.

در انتها برخود لازم می‌دانم از تمام عزیزانی که بنده حقیر را در پیمودن این مسیر پرفراز و نشیب اما دلنشین یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم.

از مسئولین محترم آزمایشگاه‌های گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه ارومیه جناب آقای مهندس یعقوبی، سرکارخانم مهندس جعفری و جناب آقای مهندس جهانبخش کمال تشکر را دارم.

از دوست عزیزم جناب آقای مهندس یونس نجفی و همچنین سرکار خانم دکتر لاله مهریار که در طول انجام پژوهش حاضر دست یاری به من دادند کمال تشکر را داشته و برایشان توفیقات روزافزون از خداوند متعال خواستارم.

صابر امیری

چکیده

عسل یک ماده غذایی کاملاً طبیعی با ارزش تغذیه بالا و خواص دارویی فراوان است. اجزای اصلی عسل کربوهیدرات‌های ساده (عمدتاً فروکتوز و گلوکز و مقداری ساکارز) و آب هستند که همین امر منجر به انجام تقلب در عسل با شربت‌های قندی ارزان قیمت که به صورت تجاری در دسترس می‌باشند، می‌شود. تقلب عسل با انواع شربت‌های قندی یک نگرانی مهم در کنترل کیفیت این محصول می‌باشد. در این مطالعه، تقلب در عسل با افزودن دو شربت قندی مرکب (قند اینورت و قند خرما) هر کدام در سه غلظت ۷٪، ۱۵٪ و۳۰٪ به عسل کاملاً طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تشخیص نوع و غلظت تقلب از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و رئولوژیکی به همراه روش‌های آنالیز آماری چند متغیره استفاده شد. برای طبقه‌بندی نوع و غلظت تقلب، ۳۲ ویژگی فیزیکی، شیمیایی و رئولوژیکی اندازه‌گیری و محاسبه شد. با استفاده از آنالیز تفکیک کننده خطی (LDA) و همچنین آنالیز مولفه‌های اصلی (PCA) طبقه‌بندی عسل‌های تقلبی در ۶ گروه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. پس از کاهش ابعاد متغیرها توسط PCA و مشخص شدن مولفه‌های اصلی، به کمک LDA از ۲۱ پارامتر (شامل ۶ پارامتر شیمیایی، ۳ پارامتر فیزیکی، ۶ پارامتر رئولوژیکی و ۶ شاخص رنگ) برای طبقه‌بندی استفاده شد. بهترین طبقه‌بندی نوع و غلظت تقلب (۱۰۰٪) با استفاده از سه ویژگی شیمیایی HMF، اسیدیته آزاد و خاکستر به دست آمد. برای طبقه‌بندی نوع و غلظت تقلب سه خاصیت فیزیکی ویسکوزیته، هدایت الکتریکی و a_w نیز با ۹۷/۰۶٪ و همچنین سه خاصیت شیمیایی دیگر یعنی محتوای لاکتون، دیاستاز و درصد ساکارز با ۹۵/۱۰٪ قدرت تمایز داشتند. خواص رئولوژیکی با ۶۷/۶۵٪ و همچنین شاخص‌های رنگ با ۶۲/۷۵٪ کمترین قدرت تمایز را داشتند. نتایج نشان داد که تجزیه و تحلیل افتراقی روش‌های تجزیه و تحلیل کلاسیک نمونه‌های تقلبی عسل می‌تواند برای تشخیص سریع تقلب در عسل استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: عسل، تقلب، قند اینورت، قند خرما، آنالیز آماری چند متغیره

List of Abbreviations and Nomenclature

*a** chroma *a* value

a_w water activity

A constant Pa.s

ABS absorbance mAU

ANN artificial neural network

*b** chroma *b* value

B constant

BP-ANN back-propagation artificial neural network

*C** chroma

C1 universal constant = -40.16

C1r constant

C2 universal constant = 51.60

Cp specific heat (kJ/[kg K])

CLA cluster linear analysis

CS corn syrup

DA discriminant analysis

DPLS discriminant partial least squares

DSC differential scanning calorimetry

EA-IRMS elemental analyzer isotope ratio mass spectrometry

EU European Union

FDA factorial discriminant analysis

FT-IR Fourier transform infrared

FT-MIR Fourier transform mid-infrared

FT-NIR Fourier transform near-infrared

FT-NIRM Fourier transform near-infrared microscopy

FTR Fourier transform Raman

GC gas chromatography

GC-IRMS gas chromatography with isotope ratio mass spectrometry

GC-C-IRMS gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry

GC × GC comprehensive bidimensional gas chromatography

GC-MS gas chromatography coupled with mass spectrometry

GC-P-IRMS gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry

GC-TC-IRMS gas chromatography high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry

GLC gas-liquid chromatography

*H** hue

HPAEC-PAD high-performance anion-exchange chromatography

HPDSC high-performance differential scanning calorimetry

HPGC high-performance gas chromatography

HPLC high-performance liquid chromatography

HPLC-ESI-MS/MS high ionization-tandem mass spectrometry performance liquid chromatography coupled with electrospray

HPLC-GC high performance liquid chromatographic and gas chromatographic system

HR-MAS-NMR high-resolution magic angle spinning nuclear magnetic resonance

ICTA International Confederation for Thermal Analysis

ICTAC International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

IR infrared

IRMS isotope ratio mass spectrometry

IS invert sugar

k-NN k-nearest neighbors

*L** lightness value

LC liquid chromatography

LDA linear discriminant analysis

MDA multiple discriminant analysis

MDGC multidimensional gas chromatography

MIR mid-infrared

MS mass spectrometry

NIR near-infrared

NMR nuclear magnetic resonance

P & T purge-and-trap

PC principal component

PCA principal component analysis

PCR principal component regression

PLS partial least squares

R universal/ideal gas constant = 8.314472 J.mol-1K-1

R^2 coefficient of determination

RI refractive index

SCIRA stable carbon isotope ratio analysis

SD standard deviation

SEL standard error of laboratory

SEP standard error of prediction

SIMCA soft independent modeling of class analogy

SLDA stepwise linear discriminant analysis

SNIF site-specific natural isotope fractionation

SNIP-IRMS specific natural isotope profile studied by isotope ratio mass spectrometry

SNV standard normal variate

SPME solid-phase microextraction

SS sucrose syrup

SVM support vector machines

T temperature K

TA thermal analysis

Tg glass transition temperature K

TG thermogravimetric analysis

TIMS thermo-ionization mass spectrometry

TL thermoluminescence

TLC thin-layer chromatography

TM thermomagnetometry

TMA thermomechanical analysis

TMDSC temperature-modulated differential scanning calorimetry

UPLC ultra performance liquid chromatography

USFDA United States Food and Drug Administration

UV ultraviolet

UV/VIS ultraviolet visible

δ variable

μ viscosity Pa.s

μ_g glass viscosity Pa.s

فهرست مطالب

فصل اول ۱
کلیات ۱
۱-۱ مقدمه ۱
۱-۲ تشریح موضوع و بیان مسئله ۳
۱-۳ اهمیت و ضرورت انجام تحقیق ۴
۱-۴ فرضیه‌های تحقیق ۵
۱-۵ اهداف تحقیق ۵
فصل دوم ۶
بررسی ادبیات موضوع و سابقه تحقیق ۶
۲-۱ خواص فیزیکوشیمیایی ۶
۲-۱-۱ خواص فیزیکی ۶
۲-۱-۱-۱ ویسکوزیته و سیالیت ۶
۲-۱-۱-۲ کشش سطحی ۹
۲-۱-۱-۳ خصوصیات حرارتی ۹
۲-۱-۱-۳-۱ دمای گذار شیشه‌ای (T_g) ۹
۲-۱-۱-۴ هدایت الکتریکی ۱۲
۲-۱-۱-۵ رنگ ۱۲
۲-۱-۲ خواص شیمیایی ۱۴
۲-۱-۲-۱ قندها ۱۴
۲-۱-۲-۲ آب و فعالیت آبی ۱۵
۲-۱-۲-۳ دیاستاز ۱۷
۲-۱-۲-۴ اسیدیته و pH ۱۸
۲-۱-۲-۵ مواد معدنی و عناصر کم مقدار ۱۹
۲-۱-۲-۶ هیدروکسی متیل فورفورآلدهید (HMF) ۲۱

۲-۲ روش‌های آنالیز آماری و دستگاهی ۲۲
۲-۲-۱ آنالیز آماری چندمتغیره (کمومتریکس) ۲۲
۲-۲-۲ روش‌های حرارتی ۲۵
۲-۲-۲-۱ کاربرد اسکن کالریمتری تفاضلی (DCS) ۲۶
۲-۲-۳ روش‌های طیف سنجی ارتعاشی ۲۷
۲-۲-۳-۱ طیف سنجی مادون قرمز(IR) ۲۸
۲-۲-۳-۱-۱ طیف سنجی اواسط مادون قرمز (MIR) ۲۸
۲-۲-۳-۱-۲ طیف سنجی نزدیک مادون قرمز (NIR) ۳۰
۲-۲-۳-۲ طیف سنجی رامان (Raman Spectroscopy) ۳۴
۲-۲-۳-۳ طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) ۳۶
۲-۲-۴ روش‌های کروماتوگرافیک ۴۰
۲-۲-۴-۱ کروماتوگرافی گازی ۴۰
۲-۲-۴-۲ کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا ۴۳
۲-۲-۵ روش‌های ایزوتوپیک ۴۶
۲-۲-۶ تشخیص میکروسکوپی ۴۸
فصل سوم ۴۹
روش تحقیق ۴۹
۳-۱ مواد و تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده ۴۹
۳-۱-۱ مواد ۴۹
۳-۱-۱-۱ عسل ۴۹
۳-۱-۱-۲ شربت‌های قندی کمپلکس ۴۹
۳-۱-۱-۲-۱ شربت قند اینورت ۴۹
۳-۱-۱-۲-۲ قند مایع خرما ۵۰
۳-۱-۱-۳ آب مقطر دوبار تقطیر ۵۰
۳-۱-۲ مشخصات تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده ۵۳
۳-۱-۲-۱ رفراکتومتر رومیزی ۵۳

۳-۱-۲-۲- فعالیت آبی سنج ۵۳
۳-۱-۲-۳ pH متر ۵۳
۳-۱-۲-۴ کوره الکتریکی دیجیتالی ۵۳
۳-۱-۲-۵ ترازوهای دیجیتالی ۵۳
۳-۱-۲-۶ رنگ سنج ۵۳
۳-۱-۲-۷ هدایت الکتریکی سنج ۵۳
۳-۱-۲-۸ کالریمتری اسکن تفارقی (DSC) ۵۳
۳-۱-۲-۹ ویسکومتر چرخشی ۵۳
۳-۱-۲-۱۰ بافت سنج ۵۳
۳-۱-۲-۱۱ آون دیجیتالی ۵۳
۳-۱-۲-۱۲ اسپکتروفتومتر UV-Vis ۵۴
۳-۱-۲-۱۳ اسپکتروفتومتر ۵۴
۳-۲ روش‌ها ۵۴
۳-۲-۱ روش‌های تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۵۴
۳-۲-۱-۱ محتوای آب ۵۴
۳-۲-۱-۲ فعالیت آبی ۵۴
۳-۲-۱-۳ مواد جامد نامحلول در آب ۵۵
۳-۲-۱-۴ محتوای دیاستاز ۵۵
۳-۲-۱-۵ pH و اسیدیته آزاد ۵۵
۳-۲-۱-۶ محتوای قند کل، قند کاهنده، نسبت فروکتوز به گلوکز و محتوای ساکارز ۵۶
۳-۲-۱-۷ محتوای خاکستر ۵۷
۳-۲-۱-۸ محتوای هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) ۵۷
۳-۲-۱-۹ هدایت الکتریکی ۵۸
۳-۲-۱-۱۰ دمای گذار شیشه‌ای ۵۸
۳-۲-۱-۱۱ آزمون‌های رئولوژیکی ۵۸
۳-۲-۱-۱۲ آنالیز آماری ۶۰

فصل چهارم ۶۱
تجزیه و تحلیل اطلاعات ۶۱
۴-۱ آنالیز تفکیک کننده خطی بر اساس خواص فیزیکی، شیمیایی و رئولوژیکی ۶۱
۴-۱-۱ شاخص‌های رنگ ۶۲
۴-۱-۲ خواص رئولوژیکی ۶۶
۴-۱-۳ خواص فیزیکی ۶۹
۴-۱-۴ خواص شیمیایی (گروه اول) ۷۲
۴-۱-۵ خواص شیمیایی (گروه دوم) ۷۵
۴-۲ نتیجه‌گیری ۸۰
۴-۳ پیشنهادات ۸۱
فصل پنجم ۸۲
ضمائم ۸۲
جدول ۵-۱ : تنظیمات آنالیزگر بافت برای آزمون چسبندگی ۸۲
جدول ۵-۲ : تنظیمات آنالیزگر بافت برای آزمون آنالیز پروفیل بافت ۸۲
جدول ۵-۳: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی بر اساس شاخص‌های رنگ ۸۳
جدول ۵-۴: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی و فاصله آن از دسته حقیقی براساس رنگ ۸۶
جدول ۵-۵: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی بر اساس خواص رئولوژیکی ۸۹
جدول ۵-۶: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی و فاصله آن از دسته حقیقی (خواص رئولوژیکی) ۹۲
جدول ۵-۷: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی بر اساس خواص فیزیکی ۹۵
جدول ۵-۸: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی و فاصله آن از دسته حقیقی (خواص فیزیکی) ۹۸
جدول ۵-۹: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی بر اساس گروه اول خواص شیمیایی ۱۰۱
جدول ۵-۱۰: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی و فاصله آن از دسته حقیقی (گروه اول) ۱۰۴
جدول ۵-۱۱: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی بر اساس گروه دوم خواص شیمیایی ۱۰۷
جدول ۵-۱۲: احتمال هر نمونه برای جداسازی در دسته پیش‌بینی و فاصله آن از دسته حقیقی (گروه دوم) ۱۱۰
منابع ۱۱۳

فصل اول

کلیات

فصل اول

کلیات

۱-۱ مقدمه

امروزه تقلب در بخش‌های مختلف مواد مصرفی بطور معمول انجام می‌شود. مواد اولیه و خام بخش تولید مزرعه‌ای هم عاری از تقلب نبوده و با توجه به گزارش فعالیت اداره‌ی کل تجارت عادلانه‌ی فرانسه، امور فروش محصول و کنترل تقلب، این عمل در حال افزایش است (Cordella et al., 2002). تقلب در زمینه مواد غذایی، بویژه مواد غذایی با ارزش بالا و گران قیمت امری شایع است (Cordella et al., 2003). از این رو صحت و اعتبار مواد و محصولات غذایی از لحاظ منشاء و طبیعی بودن آن در تمام سطوح فرآیند تولید، از مواد اولیه و خام تا محصول نهایی، برای هر دو گروه مصرف کنندگان و دست اندرکاران صنایع غذایی از اهمیت اساسی برخوردار است (Cordella et al., 2002; Cordella et al., 2003; Gallardo-Velázquez et al, 2009). از نقطه نظر قانونی، استانداردهای کیفیت به دلیل التزام برچسب کیفیت که تعیین کننده ترکیب شیمیایی هر محصول ایجاد شده‌اند (Cordella et al., 2002; Gallardo-Velázquez et al, 2009). از نقطه نظر اقتصادی صحت محصول برای جلوگیری از رقابت غیر منصفانه که می‌تواند یک بازار بی‌ثبات را ایجاد کرده و در اقتصاد منطقه‌ای و حتی اقتصاد ملی اختلال ایجاد کند، ضروری است. تمام محصولات غذایی که هدف تقلب قرار می‌گیرند محصولاتی با ارزش اقتصادی بالا بوده و یا محصولات تولید شده در تناژ بالا در سراسر دنیا هستند.

برای مثال بریاندت و همکاران گزارش کردند که دو نوع تقلب را می‌توان در قهوه انجام داد: تقلب با جایگزین‌هایی مانند کاسنی، مالت، غلات و حبوبات، کارامل، مالتودکسترین و گلوکز و همچنین تقلب با مخلوط کردن دو قهوه‌ی دارای کیفیت مختلف (اضافه کردن قهوه ارزان قیمت روبوستا به قهوه عربی و فروختن تحت عنوان "قهوه خالص عربی"). تقلب نوع دوم در سایر محصولات غذایی مانند محصولات الکلی، آب میوه، روغن زیتون، کره و عسل نیز انجام می‌گیرد (Cordella et al., 2002).

تشخیص تقلبات مواد غذایی برای رفع مخاطرات بهداشتی جامعه ضروری است. اگر چه گاهاً روش‌های تجربی برای تشخیص این نوع تقلبات ارائه می‌شود ولی این روش‌ها معمولاً فاقد اساس علمی بوده و در مواردی از نظر علمی کاملاً مردود است. بطور مثال در تشخیص عسل طبیعی و تقلبی موضوع کریستالیزاسیون مطرح می‌شود که این موضوع از منظر علمی قابل قبول نیست، چرا که در هر دو مورد گلوکز در محیط موجود بوده و امکان تشکیل کریستال‌های گلوکز هیدرات وجود دارد.

عسل یکی از محصولات غذایی است که به سبب خواص سلامت بخشی و ارزش تغذیه‌ای بالا در تمام جهان از نظر عموم مردم بیشترین مقبولیت را داشته و خیلی مورد توجه مصرف کنندگان است (Cabañero et al., 2006, Manzanares et al., 2011).

مطابق تعریف کدکس عسل عبارت است از ماده‌ی شیرین طبیعی تولید شده توسط زنبورهای عسل از شهد گل، ترشحات بخش‌های زنده گیاهان یا مواد دفعی حشرات مکنده ناشی از مکیدن قسمت‌های زنده گیاهان می‌باشد. زنبورهای عسل این مواد را جمع‌آوری و حمل نموده و پس از ترکیب کردن مواد دیگر از قبیل آنزیم‌ها در بدن خودشان تغییر می‌دهند، بطوری که پس از آبگیری در کندو به منظور عمل آمدن و به اصطلاح رسیدن ذخیره‌سازی می‌کنند (Codex Alimentarius Commission Standards, 2001). در واقع عسل یک محلول فوق اشباع از فروکتوز و گلوکز است که حاوی مقادیر اندکی از اجزای سازنده دیگر مانند سایر قندها از جمله ساکارز، مالتوز و سایر ترکیبات مانند آنزیم‌ها، پروتئین‌ها، لیپدها، ویتامین‌ها، اسیدهای آلی و سایر مواد شیمیایی گیاهی می‌باشد (Paradkar et al.,2001; Gheisari et al, 2009).

این محصول، با ارزش مغذی و پُر انرژی بوده و دارای خواص ضد میکروبی، آنتی اکسیدانی، پری‌بیوتیکی می‌باشد که می‌تواند بصورت مستقیم در تغذیه و یا بصورت غیرمستقیم به عنوان شیرین‌کننده و نگه‌دارنده در تولید مواد غذایی و نیز سایر صنایع از جمله صنایع آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین عسل دارای خواص درمانی زیاد بوده و به عنوان یک داروی سنتی در معالجه آفتاب سوختگی، اختلالات دستگاه گوارش، ضد التهاب و ترمیم زخم‌های پوستی مطرح است (Corbella et al., 2006; Guo et al., 2011; Gheisari et al, 2009; Manzanares et al., 2011).

در سال‌های اخیر مصرف داخلی عسل به سرعت افزایش یافته است و مطابق آمار سرانه مصرف عسل در ایران تقریباً دو برابر سرانه مصرف عسل در جهان است. طبق گزارش فائو (FAO)[1] (سازمان خواروبار وکشاورزی ملل متحد)، تولید عسل ایران در سال ۲۰۱۰ میلادی ۴۷۰۰۰ تن بوده و ایران رتبه ۹ جهانی را از آن خود کرده است. استان آذربایجان غربی نیز در سال ۱۳۹۰ شمسی با تولیدی در حدود ۱۴/۵ هزار تن عسل مقام اول را در کل تولید کشور داشته است.

در نتیجه اطمینان مصرف کنندگان داخلی و خریداران خارجی از صحت و کیفیت عسل به لحاظ طبیعی و خالص بودن (عاری بودن از هر گونه تقلب) اولاً به منظور حفظ و افزایش پتانسیل‌های تولیدی این محصول با ارزش در داخل استان و کشور و ثانیاً در جهت افزایش سهم استان و کشور در بازارهای بین المللی و منطقه‌ای، مهم و ضروری است. از این رو ورود پژوهشگران و محققان علوم مختلف به این صنعت جهت انجام مطالعات در زمینه چالش‌های گوناگون موجود در آن می‌تواند در رشد این صنعت راهگشا باشد.

[1] Food and Agriculture Organization of the United Nations

۱-۲ تشریح موضوع و بیان مسئله

تقلب در تجارت مواد غذایی از زمان‌های گذشته معمولاً با انگیزه‌های مالی رایج بوده است (Cordella et al., 2003). اختلاط مواد ارزان قیمت دارای ترکیب شیمیایی مشابه یا حتی ظاهری با ماده غذایی و یا استتار ظاهر بد با اضافه کردن رنگ(ها) و یا تغییر طعم و مزه مواد غذایی فاسد، از جمله روش‌های تقلب در مواد غذایی است. پس تقلب عبارت از افزودن ماده یا مواد شیمیایی خارجی با ترکیب مشابه به محصول غذایی می‌باشد. این پدیده که معلول باز شدن بازارهای بین المللی و رقابت جهانی است بطور فزآینده‌ای انجام می‌پذیرد. استدلال عمده برای این عمل سود بیشتر می‌باشد که منجر می‌گردد صنعتگران سودجو در اغلب موارد از این عمل غیر قانونی چشم پوشی کنند (Paradkar et al.,2001). علاوه بر این، هر موقع تفاوت قیمت وجود داشته باشد، پتانسیل برای تاجران سود جود جهت مبادرت به افزایش درآمد از طریق معرفی یک محصول ارزان‌تر به جای یک محصول گران قیمت‌تر و یا افزودن ترکیبات کم ارزش مانند شیرین‌کننده‌ها وجود دارد (Cabañero et al., 2006). در حال حاضر، استفاده از روش‌های کنترل کیفیت قابل اعتماد برای اطمینان از انطباق محصول غذایی با استانداردها به منظور محدودکردن یا از بین بردن خطرات ناشی از این عمل ضروری است (Paradkar et al.,2001). تشخیص تقلب یک مشکل فنی است. در واقع سوال اساسی این است که چگونه بتوانیم ماده بکار برده شده به عنوان تقلب که از لحاظ ترکیب تقریباً مشابه ترکیب شیمیایی ماده غذایی می‌باشد را شناسایی کنیم؟ راه حل اول شامل تعیین نسبت مابین برخی از ترکیبات شیمیایی است و فرض براین است که این نسبت‌ها یک مولفه ثابت در یک ماده غذایی خاص است. از این دیدگاه بنظر می‌رسد که افزودن هرگونه ماده یا مواد دیگر به موادغذایی مقدار این نسبت‌ها را تغییر خواهد داد و یک نکته غیرمعمول برجسته در ترکیب شیمیایی آن ایجاد خواهد کرد. این رویکرد اغلب با مجموعه وسیعی از تجزیه و تحلیل داده‌ها و همچنین استفاده از آنالیز آماری چند متغیره همراه است. دراین قسمت بسیاری از روش‌های طبقه‌بندی صفات و خصوصیات (مانند انواع روش‌های آنالیز آماری چند متغیره) می‌توانند برای مقایسه شباهت‌ها و تفاوت‌های داده‌های نمونه و داده‌های اصلی استفاده شوند. از لحاظ تئوری با در نظر گرفتن بسیاری از عوامل آنالیزی پس از تجزیه و تحلیل چند متغیره، نمونه‌های تقلبی بصورت گروه‌های منحصربفرد به سادگی از نمونه‌های خالص قابل تشخیص خواهند بود. راهکار بعدی برای مشکل تقلب می‌تواند جستجوی یک نشانگر خاص در یک محصول باشد که عبارت از یک جزء اصلی شیمیایی (کمپلکس‌ها، مولکول‌ها، اسیدهای نوکلوئیک) یا جز مورفولوژیکی (سلول گیاهی) است که تقلب یا صحت ماده غذایی را ثابت می‌کند. روش سوم برای تشخیص تقلب در مواد غذایی، رویکرد جهانی در رابطه با محصولات غذایی است که شامل استفاده از روش‌های آنالیزی مشتق شده از آنالیزهای فیزیکی با در نظرگرفتن کل نمونه برای مشخص کردن اثرات تقلب روی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه است. به جای اندازه-گیری یک پارامتر شیمیایی مانند pH، هدایت الکتریکی، محتوای رطوبت، محتوای خاکستر یک آنالیز فیزیکی مانند آنالیز حرارتی، رفتارحرارتی ماده غذایی را نشان می‌دهد (Cordella et al., 2002; Cordella et al., 2003).

متأسفانه صنعت زنبورداری و صنایع وابسته نیز از پدیده تقلب در امان نمانده و سازمان‌های کنترل کننده و نظارتی با افزایش میزان محصولات غیر قابل قبول مواجه شده‌اند. عسل از جمله مواد غذایی است که اولاً به دلیل تنوع زیاد عسل‌ها از لحاظ منشاء گل و منشاء جغرافیایی و ثانیاً دارا بودن ترکیب شیمیایی خاص که به شرایط آب و هوایی و همچنین برداشت حساس است، بسیار مستعد تقلب است (Paradkar et al.,2001; Gallardo-Velázquez et al, 2009).

پس تقلب در عسل در سه حالت کلی می‌تواند بررسی شود:

۱) منشاء جغرافیایی و گیاهی: غیر قابل قبول بودن نام منشاء در نتیجه‌ی اختلاط (عمدی یا سهوی) با ارقام مختلف عسل که در عسل‌های تک گل انجام شده و بررسی می‌گردد (Paradkar et al.,2001).

۲) اختلاط یا افزودن شربت‌های قندی: در این حالت انواع محتلف شربت‌های قندی مرکب یا ساده بطور عمدی با نسبت‌های غیر مشخص پس از برداشت عسل بطور مستقیم به آن اضافه می‌گردد (Paradkar et al.,2001).

۳) معرفی عسل‌های کاملا مصنوعی (شربت‌های قندی) به عنوان عسل طبیعی شهد گل یا عسلک، موادی که زنبور عسل در تولید آن‌ها هیچ دخالتی ندارد (Paradkar et al.,2001).

تقلب عسل با افزودن قندهای ارزان به یک نگرانی مهم در صنعت عسل تبدیل شده و تشخیص آن به عنوان یک مشکل مطرح است (Paradkar et al.,2001). در کشور ما شربت غلیظ شکر و شیره خرما از جمله موادی هستند که ممکن است به صورت خالص یا مخلوط با عسل و به نام عسل طبیعی عرضه شوند.

۱-۳ اهمیت و ضرورت انجام تحقیق

براساس تعریف کدکس و سایر استانداردهای بین المللی عسل، در عسل نبایستی هیچ جزئی از ماده‌ی غذایی ویژه اضافه یا حذف گردد (Kelly et al., 2006). به دلیل طبیعی بودن، ارزش تغذیه‌ای بالا و عطر و طعم منحصر به فرد، قیمت عسل طبیعی بسیار بیشتر از سایر شیرین‌کننده‌ها مانند نیشکر تصفیه شده، چغندر و شربت ذرت است، از این رو از زمان‌های گذشته عسل به عنوان هدفی برای انجام تقلب مطرح می‌باشد (Paradkar et al.,2001; Sivakesava et al., 2002; Gallardo-Velázquez et al, 2009). فروکتوز و گلوکز قندهای عمده در ترکیب عسل می‌باشند که روی هم رفته ۹۵-۸۵ درصد از کل محتوای کربوهیدرات‌ها را در بر می‌گیرند، از این رو افزایش حجم عسل تقلبی در بازار با افزودن قندها و شربت‌های ارزان قیمت رایج می‌باشد که در نتیجه باعث کاهش قیمت تعیین کننده آن توسط پرورش دهندگان زنبور عسل برای محصولات طبیعی و خالص می‌شود (Sivakesava et al., 2002; Kelly et al., 2006).

عمل فروش عسل تقلبی و شبیه سازی شده امری متداول می‌باشد و از زمان‌های قدیم گزارشاتی مبنی بر آن بوده است و مدام در حال افزایش است (Kelly et al., 2006; Gallardo-Velázquez et al., 2009). اگر چه تقلب در عسل برای سلامتی مضر نیست، اما مشکلات تقلبات در این باره با آسیب به اعتماد مصرف‌کننده

تاثیر منفی در افزایش فروش دارد (Cabañero et al., 2006). به همین دلیل تقلب در عسل با مواد قندی ارزان یک نگرانی بسیار مهم در تضمین کیفیت برای دست اندرکاران صنعت عسل می‌باشد (Paradkar et al.,2001; Sivakesava et al., 2002).

تقلب در عسل در بازار جهانی از سال ۱۹۷۰ میلادی همزمان با توسعهٔ صنعتی "شربت ذرت با فروکتوز بالا" بطور جدی مورد توجه قرار گرفت. در گذشته موادی از جمله آرد، پارافین، موم، گلوکز و ساکارز اغلب به عسل اضافه می‌شدند. در طول دهه ۱۹۸۰ میلادی شربت‌های مرکب ایزومالتوز که حاصل هیدرولیز اسیدی یا آنزیمی مواد خام کشاورزی بودند پدید آمده و افزایش یافتند. در دسترس بودن این شربت‌های آماده برای استفاده باعث استفاده گسترده آنها برای تقلب در عسل‌ها شد. شربت‌های افزوده شده که گاهی اوقات حاوی محصولات ناشی از تخمیر جزئی بودند باعث تولید محصولات اقتصادی با کیفیت پایین می‌شوند (Cordella et al., 2002). مصرف عسل در دهه گذشته با توجه به اولویت مصرف‌کنندگان برای محصولات طبیعی و خالص عاری از مواد افزودنی یا نگه‌دارنده افزایش یافته است. این امر منجر به بروز مشکلات جدی در صنعت عسل شده و دولت‌ها را مجبور کرده کنترل‌های سخت گیرانه‌ای را در جهت جلوگیری از تقلب در محصولات وارداتی اعمال نمایند (Cabañero et al., 2006). همین امر موجب شده تا تمییز عسل تقلبی نشده و اطمینان از صحت و تضمین کیفیت آن به یک مسئله‌ی بسیار مهم برای فرآوری کنندگان، خرده فروشان، مصرف کننده‌ها و همچنین دستگاه‌های نظارتی تبدیل شود (Chen et al., 2011; Morales et al., 2008).

۱-۴ فرضیه‌های تحقیق

افزودن شربت‌های قندی مرکب علاوه بر ویژگی‌های شیمیایی عسل طبیعی و خالص، بر ویژگی‌های فیزیکی و رئولوژیکی آن نیز تاثیرگذار می‌باشد زیرا با وجود اینکه شربت‌های قندی از نظر شیمیایی شباهت بسیار زیادی به عسل دارند ولی به لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و بویژه خواص رئولوژیکی و حرارتی دارای تفاوت‌های معنی‌داری هستند. پس نمونه عسل طبیعی و خالص و نمونه‌های عسل تقلبی شده با شربت‌های قندی از خواص فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی متفاوتی برخوردار هستند. لذا می‌توان از ویژگی‌های فیزیکی و رئولوژیکی برای تشخیص نوع و میزان تقلب در عسل استفاده کرد.

۱-۵ اهداف تحقیق

مطالعه تأثیر درصد افزودن شربت‌های قندی بر خواص فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی عسل طبیعی با استفاده از آنالیز آماری چند متغیره جهت پیشنهاد آزمون‌های رئولوژیکی آسان، سریع، کم هزینه و غیر تخریبی برای تشخیص تقلبات عسل با شربت‌های قندی مرکب و همچنین بررسی روند تغییرات نسبت‌های مابین ویژگی‌های شیمیایی در عسل خالص بر اثر افزودن شربت‌های قندی مرکب از جمله اهداف این مطالعه می‌باشند.

فصل دوم

بررسی ادبیات موضوع و سابقه تحقیق