



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **136488** (13) **U**
(51) МПК
G01N 23/223 (2006.01)
G01N 33/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2019 01235</p> <p>(22) Дата подання заявки: 07.02.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.08.2019</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.08.2019, Бюл.№ 16</p>	<p>(72) Винахідник(и): Касянчук Вікторія Вікторівна (UA), Бергілевич Олександра Миколаївна (UA), Негай Інна Володимирівна (UA), Суходуб Леонід Федорович (UA), Суходуб Людмила Борисівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ПОЛІФЛОРНОГО МЕДУ МЕТОДОМ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ З МЕТОЮ ВИЯВЛЕННЯ ЙОГО ГЕОГРАФІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ

(57) Реферат:

Спосіб визначення елементного складу поліфлорного меду, для виявлення його географічного місця походження, який виконують методом рентгенівської флуоресценції, дослідження проводять в пробах меду свіжого та, який зберігався один рік, при цьому за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра визначають в пробах меду інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання хімічних елементів та визначають вміст в пробах меду маркерних хімічних елементів, таких як Cl, K, Ca, найбільшу інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання порівнюють з характерними значеннями для поліфлорних видів меду певного регіону та ідентифікують належність проб меду до цього регіону.

UA 136488 U

Корисна модель належить до способів аналізу харчових продуктів, а саме до способів оцінки якості меду, і може бути використана в харчовій промисловості для розпізнавання регіону походження меду. Якісне визначення вмісту в меді специфічних хімічних індикаторів енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним аналізом (RFA), таких як Cl, K, Ca за визначенням інтенсивностей спектральних ліній цих елементів, емітованих при вторинній рентгенівській емісії. При цьому вміст елементів у досліджуваному меді порівнюють з характерними значеннями для поліфлорних видів меду Одеського регіону.

Одеський регіон характеризується теплим, м'яким, морським кліматом з великою кількістю садів з фруктовими деревами та лук з різнотрав'ям, які є цінними цілющими ресурсами медоносів. В регіоні дуже багато культурних рослин і дикоросів, які забезпечують унікальний за смаковими якостями продукт. Найпопулярнішим сортом меду в регіоні є луговий із різнотрав'я, та характеризується як поліфлорний. Одеська область займає 4-е місце серед підприємств України, які мають право експортувати мед за межі країни з питомою вагою 10 % від усього експорту цього продукту.

Бджолиний мед - це високопоживний харчовий продукт, що має унікальні харчові та цілющі властивості у зв'язку з цим, споживання меду у світі постійно зростає. Мед містить більше близько 300 різних компонентів, 100 з них є в кожному виді. Основними компонентами меду є вуглеводи, вода, білки, вільні амінокислоти, ферменти, вітаміни, мінеральні речовини.

Україна за останні п'ять років наростила експорт меду та експортує його в 35 країн світу, тому увійшла в п'ятірку найбільших світових постачальників цього продукту після Китаю, Аргентини, В'єтнаму та Індії. Існує проблема у тому, що український мед, що експортується, проходить додаткову обробку та фасування Європі, тож на етикетках написано не "Український мед", а "Мед, вироблений не в країнах ЄС". Споживачі готові платити більше за особливі привабливі особливості меду, які позначені на маркуванні, наприклад із зазначенням місця походження, яке є екологічно безпечним. Український мед може мати зазначення на маркуванні місця географічного походження, наприклад, "Мед України" або регіону походження - "Одеський мед", якщо виробники підтвердять його особливі маркери з використанням високочутливих методів їх ідентифікації. Таке маркування має важливе значення для ефективного просування меду на ринки ЄС.

Для назви місця походження обов'язковою є вимога, що властивості товару виключно або головним чином зумовлені самою природою та людським фактором.

Загально відомо, що мед з певних географічних регіонів може мати кращі властивості, порівняно з іншими видами меду, а тому на нього підвищуються ціни.

У резолюції від січня 2014 року члени Європейського парламенту склали перелік продуктів, які найбільше піддаються ризику шахрайства у сфері продовольства. Мед включений у цей список. Одним із видів шахрайства, є фальшиве декларування ботанічного чи географічного походження. Європейські споживачі стурбовані можливістю фальсифікації, особливо в плані більш дорогих видів меду. При виробництві меду із зазначенням місця походження може статися його фальсифікація шляхом змішування меду з різних регіонів [1, 2, 3, 4].

Бджолярі багатьох країн мають запатентовані специфічні маркери меду, які дозволяють визначати його місце походження та підтверджують його специфічні ознаки. Це дає змогу захистити автентичність меду з певної місцевості і захистити його від таких підробок, як змішування з іншими видами меду [5, 6].

Традиційним визначенням географічного та / або ботанічного походження меду є дослідження пилку медоносів (меліз-сопалінологія) [8]. Але цей метод досить трудомісткий та не достатньо достовірний, особливо для поліфлорних видів меду, оскільки пилок медоносів може штучно бути добавленим у мед. У зв'язку із цим вчені пропонують різні маркерні сполуки для ідентифікації географічного походження меду: уміст вуглеводів, білків, гідроксилосиметилфурфуролу, а також пропонуються визначення комплексу фізичних та хімічних показників якості меду [3,8, 9, 10,11].

Більшість вчених схильні вважати, що мінеральний склад меду може бути маркерною ознакою його походження, що підтверджується нижченаведеними даними із наукових публікацій. Мінеральні речовини меду представлені 37 макро-і мікроелементами та мають важливе значення для його поживної цінності. Співвідношення відповідних елементів залежить від ґрунту, на якій ростуть медоносні рослини та від довкілля. Вміст мінеральних речовин в меді коливається від 0,006 до 3,45 %. Світлі квіткові види меду містять близько 0,2-0.3 % цих елементів, темні квіткові від 0,5 до 0,6 %. В меді присутні усі 14 елементів, найбільш розповсюджених в земній корі (O, Si, Al, Fe, Cu, Na, K, Mg, H, Ca, P, S, Mn). Загально визнано що, в усіх видах меду присутні кальцій, магній, залізо, марганець, фосфор, кремній, мідь та

нікель. Особливо багато в меді К, Р, Са. Крім того, в меді з різних країн були виявлені ще Тl, Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Ge, Hg, Ni, Pd, Sb, Sn, V, Zn, W [12,13-15].

5 Китайські дослідники за допомогою масс-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) визначили, що найбільш поширеними мінералами в меді з різних регіонів Китаю були калій, кальцій, натрій та магній та стверджують, що мінеральний склад меду залежить від
10 регіону його походження [8, 10]. В меді з південного та східного районів Туреччини за допомогою цього ж методу виявлено, що найбільш поширеними макроелементами в меді були К, Na і Са, а найбільш поширеними мікроелементами - Zn та Cu [16]. В Бразилії в меді з чотирьох регіонів штату Ріо-де-Жанейро іншим методом (спектральною рентгенофлуоресцентною спектроскопією) найбільш часто було виявлено К та Са [9].

Дослідження вчених з різних країн показали, що в меді зазвичай зустрічаються майже всі мінеральні речовини, але їх співвідношення різняться, що може бути надійним маркером географічного походження.

15 В Україні не має досліджень щодо регіональних особливостей вмісту мікро- та макроелементів і їх співвідношення в меді, як маркерних показників для визначення географічного місця його походження, що є важливим маркетинговим чинником для визначення його споживчої вартості.

Серед наукових розробок відомий спосіб визначення в зразках меду з мануки концентрації фенольних сполук, які є характерними маркерами для меду з Нової Зеландії [17]. Спосіб
20 застосовується для контролю відповідності маркування у специфікаціях регіону походження меду. Спосіб-аналог дозволяє досить надійно розпізнавати натуральний монофлорний мед з певних регіонів Нової Зеландії де росте рослина-медонос манука. В меді з мануки фенолів в десятки разів більше ніж у інших медах, тому цей мед має особливі лікувальні властивості. Недоліком даного способу є те, що він призначений для визначення місця походження тільки монофлорного меду, який виробляється з специфічної новозеландської рослини манука і для інших видів меду його не можна застосувати. Крім того, фенольні сполуки мають здатність до окислення з утворенням хінонних форм, які легко окислюються у поліфеноли в лужному середовищі під дією кисню повітря. У зв'язку із тим, що в Україні мед в більшості є поліфлорним - з декількох медоносів, даний спосіб не може бути застосованим, а тому важливо знайти більш
25 специфічні маркерні сполуки для визначення географічного місця походження меду.

Відомий спосіб аналізу хімічних елементів у біологічних тканинах та харчових продуктах рентгенофлуоресцентним методом [18]. Спосіб має на меті легко і точно визначити вміст мінеральних речовин в організмі людини шляхом дослідження волосся, а також у морепродуктах, м'ясі, яйцях, молочних продуктах та кондитерських виробках. Спосіб дає змогу
35 виявити наявний вміст таких мінералів, як кальцій, мідь, цинк та залізо в організмі людини та харчових продуктах, що дає змогу корегувати вміст цих елементів в організмі людини відповідними харчовими продуктами. По своїй суті він найбільш наближений до запропонованого нами способу, тому вибраний як прототип.

У способі-прототипі був застосований рентгенофлуоресцентний метод, результатом якого є
40 новий вид вимірювальної геометрії, що дозволяє отримати рентгенофлуоресцентні спектри елементного складу різних об'єктів, та дає змогу відрізнити їх загальні тенденції так і особливості.

Але спосіб-прототип не призначений для дослідження елементного складу меду і він не розповсюджується на встановлення місця походження продукції. Тому недоліками способу-прототипу є те, що він непристосований для проведення визначення географічного місця
45 походження меду за його елементним складом.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити ефективний спосіб визначення елементного складу меду, в тому числі елементів Cl, K, Са, для визначення точного географічного місця походження меду методом RFA та порівняння цього складу з елементним
50 складом, характерним для поліфлорних видів меду Одеського регіону з метою попередження фальсифікації його іншими видами меду. Вміст цих елементів тісно пов'язаний з автентичністю меду і може слугувати маркерним параметром, характерними для поліфлорного меду цього регіону, що дозволить об'єктивно, надійно, легко і швидко визначити його походження, та сприятиме кращому сприйнятті споживачами такого меду.

55 Поставлена задача вирішується тим, що в спосіб визначення елементного складу біологічного об'єкта, при якому використовують метод рентгенівської флуоресценції, згідно корисної моделі, як біологічний об'єкт використовують принаймні Одеський поліфлорний мед, свіжий та, який зберігався один рік, при цьому за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра визначають в пробах меду інтенсивність сигналів
60 рентгенівського випромінювання хімічних елементів та визначають вміст в пробах меду

маркерних хімічних елементів, таких як Cl, K, Ca, які є характерними для складу меду, та які за походженням належить до Одеського регіону, за визначенням найбільших інтенсивностей сигналів рентгенівського випромінювання, порівнюють їх з характерними значеннями для поліфлорних видів меду Одеського регіону та ідентифікують належність проб меду до цього регіону за умови, якщо інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання елементів знаходиться в наступних межах:

для свіжого меду

S1 від 27075 до 29429, K від 47296 до 41546, Ca від 75572 до 6928

для меду, який зберігався 1 рік

S1 від 40383 до 37044, K від 43589 до 42591, Ca від 15495 до 10006

В результаті дослідження та аналізу 25 зразків натурального бджолиного меду різного ботанічного і територіального походження Одеської області, зібраних протягом 2-х років, з застосуванням рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaXLight SDD в лабораторії "Біонанокмпозит" Сумського державного університету було визначено вміст характерних для Одеського регіону хімічних елементів-індикаторів. Вказаний прилад призначений для експресного якісного та кількісного аналізу складу металічних сплавів, порошків, рідин, біопроб на вміст хімічних елементів від Na (атомний номер Z=11) до U (атомний номер Z=92) в широкому діапазоні концентрацій. Спектрометр занесено в Державний реєстр засобів вимірювальної техніки, які допущені до використання в Україні, під номером У1411 01.

В результаті дослідження, втілення всіх вказаних ознак, в тому числі відмінних, дозволить ідентифікувати походження меду шляхом визначення методом рентгенофлуоресцентного аналізу (RFA) вмісту елементів, в тому числі Cl, K, Ca, які є характерними елементами для складу меду, що за походженням належить до Одеського регіону. Якщо при застосуванні даного способу на практиці результати RFA зразків меду, які призначені для встановлення його походження, виявляться відхилення значень сигналів рентгенівського випромінювання Cl, K, Ca від запропонованих нами оптимальних значень, мед вважатиметься іншого походження ніж запропонованим способом.

Спосіб пояснюється рисунками, де на фіг. 1 - зразки меду для дослідження: а - зразок меду натуральної консистенції, б – мед, підданий ліофільному висушуванню; на фіг. 2 енергодисперсійний спектр для меду Одеського регіону.

Досліджувалися проби натурального поліфлорного меду з Одеського регіону вагою 10 г, які знаходилися в стані натуральної консистенції та не піддавалися додатковій обробці.

Для порівняння результатів паралельно дослідили три зразки ліофілізованого меду з даної партії проб. Проби меду були ліофілізовані (сублімаційно висушені) на приладі ALPHA 1-2 LDplus. Цей процес відбувався в вакуумі (0,12 МВа) при температурі мінус 60 °С. Завдяки тому, що процес ліофілізації відбувається при дуже низькій температурі, мед не змінює своїх властивостей. При цьому за рахунок втрати рідини сигнали хімічних елементів на рентгенівському спектрі проявляються інтенсивніше.

Розробку способу здійснювали виконуючи наступні дослідження.

На початку встановлювали та порівнювали елементний склад поліфлорного меду з Одеського регіону в нативних (натуральний мед) та ліофілізованих пробах. Дослідження здійснювали наступним чином: наважка проби меду масою 10г досліджується на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному спектрометрі із рентгенівською трубкою з родієвим анодом. При дослідженні першої групи "легких" елементів (від Na до Sc) напруга на трубці складає 10 кВ без фільтру первинного рентгенівського випромінювання. Для аналізу групи "важких" елементів (від Ti) застосовується напруга рентгенівської трубки 40 кВ та алюмінієвий фільтр первинного рентгенівського випромінювання товщиною 800 мкм. Сила струму підбиралася автоматично для досягнення рівня загрузки 50000 імп./с. Кожна проба досліджується від 4-5 разів. Отримані результати обробляли статистично за стандартною методикою. Точність визначення масових часток металів не гірша ніж 0,1 %. Межі виявлення домішок важких металів в легкій матриці не гірше 1 ppm. Отримані результати представлені в таблиці 1.

Дані таблиці 1 свідчать, що ліофілізація майже не вплинула на інтенсивність сигналу від присутніх у зразку хімічних елементів. Також було встановлено, що найбільша інтенсивність сигналу у енергодисперсійному спектрі елементного складу меду була в таких елементів як Cl, K, Ca.

Таблиця 1

Елементний склад проб меду Одеського регіону до та після ліофільного висушування

№ п/п	Атомний номер елемента	Елемент	Інтенсивність сигналу	
			До сублімації	Після сублімації
1	12	Mg	1087±11	641±6
2	13	Al	1054±12	982±8
3	14	Si	1773±9	2722±13
4	15	P	2648±7	4740±17
5	17	Cl	77568±21	82409±21
6	19	K	76392±14	75472±14
7	20	Ca	30505±11	41335±11
8	23	V	-	140±8
9	24	Cr	1631±13	1590±13
10	25	Mn	363±5	473±5
11	26	Fe	10498±15	11048±13
12	27	Co	412±7	511±11
13	28	Ni	6125±18	6370±10
14	29	Cu	2428±12	2817±9
15	30	Zn	2859±13	1183±17
16	35	Br	1681±11	1367±11
17	37	Rb	1838±14	1918±14
18	38	Sr	-	2514±12
19	39	Y	2139±17	3066±9
20	48	Cd	1111±15	1202±8
21	50	Sn	1646±11	1191±9
22	51	Sb	1293±8	-

5 Корисна модель ілюструється наступними прикладами виконання: Приклад 1. Відбирають 10,0 г проби поліфлорного меду, який зберігався протягом року та піддають ліофілізації, як описано вище та вносять пробу на підложку енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра. Визначення елементного складу "легких" елементів та "важких" елементів здійснюють згідно режимів зазначених вище. Результати досліджень наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Елементний склад 14 проб поліфлорного меду з Одеського регіону, отриманого у 2016 році (після зберігання протягом року)

Елементи	Проби													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Інтенсивність сигналу													
Mg		235			623	460	391			260	234	383	350	224
Al	559	441	391	312	634	474	570	361	365	490	388	632	482	350
Si	956	600	516	1554	625	342	649	1054	414	1044	512	906	540	363
P	1138	1527	1500	1336	1325	1284	1535	1115		1863	1040	1714	1433	995
Cl	41505	46665	42285	32124	43218	35316	39930	38764	39375	48218	43290	47185	41413	25869
K	35995	54696	52396	42029	48304	31599	36556	39266	50328	49241	37460	55895	47189	29287
Ca	17458	15853	18102	11044	14746	11821	12911	18646	26543	20477	13212	17602	17153	1366
V	136	155	-	-	-	-	113	-	-	-	106	-	-	-
Cr	639	814	542	728	719	418	381	467	622	484	436	564	675	394
Mn	194	273	305	354	228	144	-	-	158	-	-	317	-	159
Fe	3554	5049	2953	4597	4446	2825	2926	2604	4016	2882	2917	3589	4120	2871
Co	260	199	-	314	304	77	-	-	181	106	178	74	-	166
Ni	2392	2984	2254	2398	2380	1810	2112	2076	2497	1907	1991	2038	2321	2086
Cu	837	-	715	-	997	703	726	681	970	642	582	861	1140	600

Елементи	Проби													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Інтенсивність сигналу													
Zn	-	356	436	389	-	212	466	257	610	267	266	-	305	-
Ge	-	-	421	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	-	-	-	703	-	-	557	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	815	-	-	-	-	-
Br	899	677	-	-	1671	763	1082	-	485	-	1355	-	1078	-
Rb	-	1483	-	-	513	-	943	839	2104	-	784	-	1442	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	846	-	946	-	-	808
Y	-	1137	-	1086	1264	-	1084	1180	545	-	1338	920	612	1235
Cd	-	-	474	-	347	-	-	641	-	-	1061	583	-	-
Sn	-	-	864	-	-	-	-	-	-	970	1011	-	1135	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	969	-	-	-	1095	982	1455
I	-	1588	1475	-	815	622	-	-	1309	1673	-	744	-	-
Ba	-	-	2218	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	748	-	-	-	-	-

У таблиці 2 наведені інтенсивність сигналів елементів, виявлених в пробах меду, що були відібрані у 2016 р. та досліджені після зберігання їх протягом року. В досліджуваних пробах меду було виявлено 28 елементів. Із 28 елементів в усіх пробах меду постійно були присутні 8 елементів: Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Ni. При цьому, найбільша інтенсивність сигналів була характерною для таких елементів як Cl, K, Ca. Решта елементів зустрічались не в усіх пробах меду, але найчастіше із них виявлялись наступні: P (13 проб); Cu (12 проб); Zn, Y (10 проб); Mn (9 проб), Br (8 проб) решта елементів виявлялась в незначній кількості проб. Дані таблиці також 2 свідчать про те, що елементи Cl, K, Ca належать до таких, які постійно є присутніми в меді Одеського регіону та генерують порівняно з іншими елементами найбільші сигнали рентгенівського випромінювання RFA.

Ми проаналізували інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання Cl, K, Ca, в отриманих спектрах рентгенівської флуоресценції, (табл. 3)

Дані таблиці 3 свідчать, що більшість досліджуваних проб Одеського меду містили Cl, K, Ca. Ці три елементи у переважній більшості проб спричиняли найбільші та середні значення інтенсивностей сигналів, емітованих при вторинній рентгенівській емісії.

Таблиця 3

Аналіз інтенсивності сигналів в спектрах рентгенівської флуоресценції для Cl, K, Ca в пробах меду Одеського регіону, які зберігалися один рік

Показник	Cl	K	Ca
Середнє значення сигналу	40383	43 589	15 495
Мінімальне значення сигналу	25869	29287	1366
Максимальне значення сигналу	48218	55895	18646
Середнє між мінімальним та максимальним значеннями сигналу	37044	42591	10006
Кількість проб, які генерують сигнал:			
найбільший	8	8	7
середній	5	5	6
найменший	1	1	1

Приклад 2. Відбирають 10,0 г проби свіжого поліфлорного меду, та піддають ліофілізації, як описано вище та вносять пробу на підложку енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра. Визначення елементного складу "легких" елементів та "важких" елементів здійснюють згідно режимів зазначених вище. Результати досліджень наведені у таблиці 4.

Елементний склад 11 проб свіжого поліфлорного меду з Одеського регіону отриманого у 2017 році

Елементи	Зразки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Інтенсивність сигналу										
Mg	179	226	237	-	301	104	440	224	9	-	122
Al	479	582	347	519	437	408	422	481	508	497	544
Si	455	527	418	572	544	467	228	370	497	458	349
P	1184	-	1024	-	979	855	930	1508	-	1393	915
Cl	23952	37274	26092	31224	25038	37860	23398	37049	38135	16014	27685
K	26189	76037	28857	51351	25999	32186	18554	45529	73060	23513	55727
Ca	4470	10752	4191	6089	2753	12390	3823	9030	12419	4075	6215
V	151	-	-	-	-	-	-	-	-	-	89
Cr	514	610	696	824	462	729	585	421	542	558	708
Mn	197	-	-	-	129	-	189	294	211	303	139
Fe	3839	4011	4255	5019	2976	4396	3524	3292	3699	3359	4261
Co	103	243	161	313	-	99	141	169	375	193	145
Ni	-	2146	2474	-	2147	2255	1830	2269	2608	2237	2413
Cu	755	1027	1149	1103	801	950	832	753	987	807	915
Zn	10718	2285	486	885	223	639	334	394	-	12096	-
Ga	-	377	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ge	-	620	-	-	-	-	246	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-	442	-	-	-	-	442
Se	696	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	764	-	-	-	1013	-	-	-	-	-
Rb	-	1093	-	922	-	1114	-	-	766	-	1323
Sr	1098	741	-	-	-	-	774	-	946	-	-
Y	-	1208	-	-	-	800	1239	-	1176	-	1272
Cd	-	-	380	-	-	-	-	806	-	-	638
Sn	-	1690	-	-	-	-	961	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	860	-	-	-	-	1164
I	-	-	1116	-	-	773	-	1450	-	-	-
Ha	-	-	-	-	1868	-	-	-	-	2173	-
W	-	-	-	-	-	-	517	-	-	-	-

5 Як видно з таблиці 4, в усіх 11 пробах меду постійно були наявні такі 8 елементів: Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Cu. Непостійно у пробах меду були присутні такі елементи: Co (у 10 пробах); Mg, Zn та Ni (у 9 пробах); P (у 8 пробах); Mn (у 7 пробах). Таким чином у меді, який зберігався 1 рік та у свіжому меді ми реєструємо постійну присутність таких елементів як: Si, Cl, K, Ca, Cr, Fe. В той же час, Ni був присутнім в усіх пробах меду, який зберігався протягом року, а Cu був виявленим в усіх пробах свіжого меду.

10 Аналогічно, як у меді, який зберігався протягом року, мед свіжий генерував найбільші інтенсивності сигналів, спричинені такими елементами як Cl, K, Ca, порівняно із іншими досліджуваними елементами. Аналіз інтенсивності рентгенівських сигналів, спричинених Cl, K, Ca наведені у таблиці 5.

Аналіз інтенсивності рентгенівських сигналів у спектрах рентгенівської флуоресценції для Cl, K, Ca в пробах свіжого меду Одеського регіону

Показник	Cl	K	Ca
Середнє значення сигналу	29429	41546	6928
Мінімальне значення сигналу	16014	18554	2753
Максимальне значення сигналу	38135	76037	12390
Середнє між мінімальним та максимальними значеннями сигналів	27075	47296	7572
Кількість проб, які генерують сигнал:			
найбільший	5	5	4
середній	5	4	5
найменший	1	2	2

Дані таблиці 5 свідчать, що більшість досліджуваних проб меду містили Cl, K, Ca. Ці три елементи спричиняли найбільші та середні значення інтенсивності сигналів.

5 На фіг 2 наведено характерний елементний спектр рентгенівської флуоресценції для меду Одеського регіону.

Встановлено, що у спектрах рентгенівської флуоресценції зразків меду Одеського регіону найвищі піки спектральних ліній спостерігаються для елементів Cl, K, Ca, порівняно до інших досліджуваних елементів, що відповідає більшим значенням інтенсивності рентгенівських сигналів, встановленим RFA.

10

Як видно з наведених вище прикладів в зразках меду Одеського регіону постійно присутні такі елементи: Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Cu (у разі свіжого меду) та Si, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Ni (для зразків меду, що зберігався протягом року).

Серед цих елементів найбільша інтенсивність рентгенівських сигналів спостерігалась для таких елементів, як Cl, K, Ca. В меді, який зберігався протягом року, були вищі інтенсивності спектральних ліній Cl, K, Ca порівняно із свіжим медом, що пояснюється зневодненням меду в процесі зберігання та порівняно більш високою щільністю меду. Крім того, визначено, що за рівнем інтенсивності рентгенівського сигналу першим елементом є K, на другому місці Cl, потім Ca.

15

Таким чином, при дослідженні енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним спектрометром меду Одеського регіону встановлено, що Cl, K, Ca є найпоширенішими елементами, які генерують наступні середні значення рентгенівського сигналу: для свіжого меду - 27075-29429; 47296-41546; 7572-6928; для меду, який зберігався один рік - 40383-37044; 43589-42591; 15495-10006 відповідно.

20

За результатами багатоелементного аналізу проб меду енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним спектрометром з метою розробки надійного методу відстеження географічного місця походження меду визначено, що інтенсивність рентгенівського сигналу таких елементів меду як Cl, K, Ca може бути співвіднесена з географічним походженням меду Одеського регіону.

25

Спосіб дозволяє по сукупності трьох маркерних критеріїв (хімічні елементи: Cl, K, Ca) надійно ідентифікувати поліфлорний мед Одеського регіону, що підвищує відтворюваність і достовірність запропонованого способу в порівнянні з відомим аналогом та прототипом.

30

Запропонований спосіб дозволяє визначити географічне походження меду та може бути використаний фахівцями лабораторій, які визначають показники якості харчових продуктів, як експрес метод оцінки якості меду.

35

Джерела інформації:

1. Еременко В. И. Наименования мест происхождения и географические указания: международно-правовой аспект // Законодательство и экономика.-2016.-№ 7.-С. 67.

2. Golob T., Dobersek U., Kump P., Necemer M... Determination of trace and minor elements in Slovenian honey by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. <https://doi.org/10.1016/i.foodchem.2004.04.043>

40

3. Pablo M. Cometto, Pablo F. Faye, Romina D. Di Paola Naranjo, Miguel A. Rubio, Mario A. J. Aldao Comparison of Free Amino Acids Profile in Honey from Three Argentinian Regions. J. Agric. Food Chem., 2003, 57 (17), pp 5079-5087. - DOI: 10.1021/jf021081g.

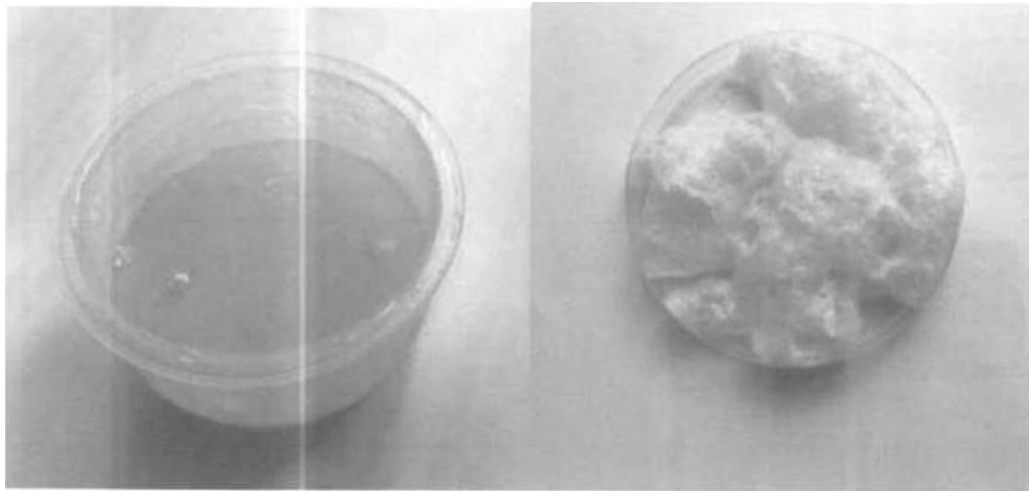
4. Ursulin-Trstenjak, N., Levanic, D., Susnic, S., basic, D., Susnic, V. Determination of geographical origin of black locust honey of five Croatian regions by applying the PCA method. Journal article: Journal of Hygienic Engineering and Design 2015 Vol.13 pp.68-74
5. Ursulin-Trstenjak Natalija, N, Davor Levanic, D, Ljiljana Primorac, Jasna Bosnir, Nada Vahcic. Goran Saric Mineral Profile of Croatian Honey and Differences Due to its Geographical Origin. Czech J. Food Sci., 33, 2015 (2): 156-164
6. Патент Unique Manukafactor (urnf) for tified honey Melanie Jane Snow, Merilyn Manley-Harris, Judie Marie Farr 2007-10-03 EP1771087A4
7. Silva L. R., Sousa A., Taveira M. Characterization of Portuguese honey from Castelo Branco region according to their pollen spectrum, physicochemical characteristics and mineral contents. J Food Sci Technol. 2017 Jul; 54(8):2551-2561. doi: 10.1007/s13197-017-2700-y. Epub 2017 May 23.
8. Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. Application of ICP-MS method in the determination of mineral elements in vitex honey for the classification of their geographical origins with chemometric approach. [Article in Chinese]. 2015 Jan;35(1):212-6.
9. Ribeiro Rde O¹, Marsico ET, de Jesus EF, da Silva Carneiro C, Junior CA, de Almeida E, FilhoVF. Determination of trace elements in honey from different regions in Rio de Janeiro State (Brazil) by total reflection X-ray fluorescence. 2014 J Food Sci. Apr;79(4):T738-42. doi: 10.1111/1750-3841.12363.
10. Zhou J1, Suo Z, Zhao P, Cheng N, Gao H, Zhao J, Cao W. 2013 Jujube honey from China: physicochemical characteristics and mineral contents. J Food Sci. 2013 Mar; 78 (3):C387-94. doi: 10.1111/1750-3841.12049.
11. Патент Marker compounds of leptospermum honeys and methods of isolation and assaying thereof. WO2017099612A1 Margaret Anne Brimble, Ralf Christian Schlothauer, Gordana Prijic, Jonathan Stephens, Benjamin Daniels
12. Gonzalez Paramas A. M., Gomez Barez J. A., Garcia-Villanova R. J., Rivas Pala T., Ardanuy Albajar R., Sanchez J. 2000. Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters. J Sci Food Agric 80:157-65.
13. Електронний ресурс <http://expres.ua/news/2017/II/12/271400-ukrayina-bye-rekordy-po-eksportu-medu-ne-otrymuye-nogo-bazhani-groshi>
14. <https://www.newfoodmagazine.com/article/41901/manuka-honey-true-label/>
15. Електронний ресурс <http://mirpchel.com/himicheskiy-sostav-meda.html>
16. Serap Klici Altun, Hikmet Din9, Nilgiin Paksoy, Fiisun Karacal Temamogullan, and Mehmet Savrunlu. Analyses of Mineral Content and Heavy Metal of Honey Samples from South and East Region of Turkey by Using ICP-MS International Journal of Analytical Chemistry Volume 2017 (2017), Article ID 6391454, 6 pages <https://doi.org/10.1155/2017/6391454>.
17. Патент Honey analysis EP 2368111 A1 (WO2010082845A1) // Jonathan Counsell Stephens, Ralf-Christian Schlothauer, Ralf-Christian Schlothauer.
18. Патент Method for inspecting elements in body tissue and food with fluorescent x-ray analyzer.-2011-06-02 JP2011107113 // Akiolchimura, Taneyoshi Kajiwara, Yoshitane Kojima, Yoshihiro Masuda, Iyo Matsumoto, Tetsuya Ogura, Hiroshi Taniguchi, Hiroyuki Yasui, Yutaka Yoshikawa, МПК G01N 23/ 223, опубл.02.06.2011.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 45 1. Спосіб визначення елементного складу поліфлорного меду, для виявлення його географічного місця походження, який виконують методом рентгенівської флуоресценції, який **відрізняється** тим, що дослідження проводять в пробах меду свіжого та, який зберігався один рік, при цьому за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра
- 50 визначають в пробах меду інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання хімічних елементів та визначають вміст в пробах меду маркерних хімічних елементів, таких як Cl, K, Ca, найбільшу інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання порівнюють з характерними значеннями для поліфлорних видів меду певного регіону та ідентифікують належність проб меду до цього регіону.
- 55 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що, якщо інтенсивність сигналів рентгенівського випромінювання елементів знаходиться в наступних межах:
для свіжого меду
Cl від 27075 до 29429,
K від 47296 до 41546,
- 60 Ca від 75572 до 6928,

для меду, який зберігався 1 рік
 Сі від 40383 до 37044,
 К від 43589 до 42591,
 Са від 15495 до 10006, визначають походження поліфлорного меду до Одеського регіону.

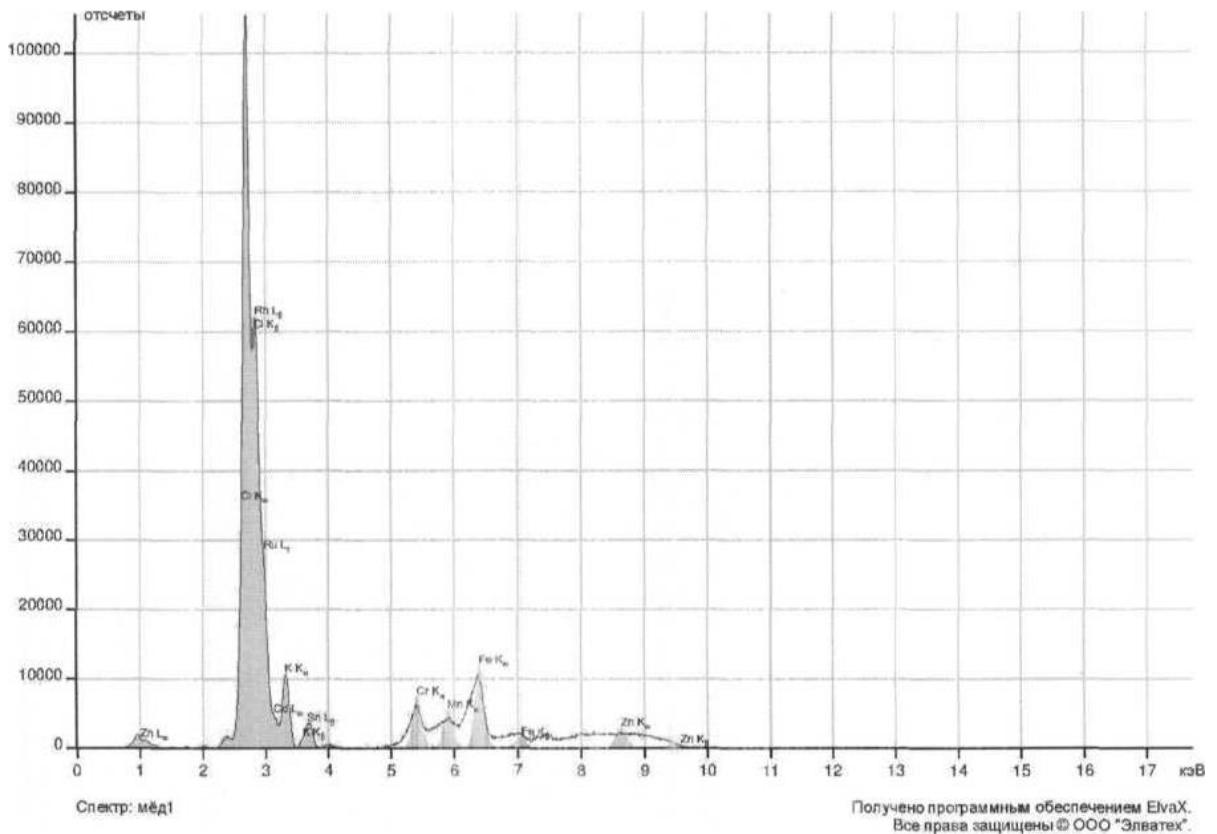
5



а

б

Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601