

УДК 535.379 + 544.57

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-4-29-32

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРА В НАТУРАЛЬНОМ МЕДЕ

© Б.М. Гареев, А.М. Абдрахманов, Г.Л. Шарипов

Изучена фотолюминесценция углеродных квантовых точек, синтезированных из натурального меда и смесей меда с сахаром. Повышение содержания сахара приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции без изменения формы спектра свечения водных растворов этих квантовых точек, что связано со снижением выхода их синтеза в присутствии сахара. Обнаруженный эффект может быть использован для обнаружения сахара в меде. При исследовании пяти различных рыночных образцов цветочного меда данным способом в двух из них обнаружено существенное снижение интенсивности фотолюминесценции. Лабораторным исследованием на соответствие требованиям ГОСТ 19792-2017 установлено превышение содержания сахарозы в данных образцах. Люминесцентное определение сахара в меде не требует сложного оборудования и может быть использовано для разработки нового аналитического метода определения содержания сахара в фальсификатах натурального меда.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, фотолюминесценция, натуральный мед, сахароза.

Введение. Натуральный мед – это природный продукт питания, результат переработки пчелами нектара растений. Он имеет подтвержденные антибактериальные, антимикотические и противовоспалительные свойства, интерес к которым в последнее время растет [1, 2]. Хотя натуральный мед почти на 80% состоит из углеводов, но углеводы в нем находятся в расщепленном виде: 38% фруктозы, 31% глюкозы и 9% иных сахаров (остальное вода и другие вещества) [3]. К сожалению, по данным Международного комитета меда и здоровья, в мире на сегодняшний день от 25 до 70% меда являются фальсификатом. Часто для подделки меда пчелиным семьям скармливают сахарный сироп. Отличить «сахарный» мед от натурального очень трудно, по физическим параметрам они схожи. Для определения качества меда применяют различные методы, часто технически сложные. Например, содержание фруктозы и глюкозы можно оценить фотоколориметрически по восстановлению ферроцианида калия этими углеводами. Другой метод определения товарного сахара в меде основан на выявлении бисульфитных производных глюкозы и фруктозы,

образующихся при промышленном производстве тростникового или свекловичного сахара, в результате реагирования диффузионного сока с диоксидом серы, применяемым для осветления и очищения сахара. Бисульфитные соединения устойчивы к высокой температуре и к пчелиным ферментам. Наличие таких соединений в меде свидетельствует о его фальсификации, однако для их определения требуется дорогостоящий метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Поиск более простых и доступных методов определения содержания сахара в натуральном меде остается актуальным. Перспективным и простым методом определения сахара в меде может стать способ, основанный на измерении интенсивности фотолюминесценции в видимой области спектра (450–550 нм) наночастиц (углеродных квантовых точек), образующихся при термическом или микроволновом воздействии на водные растворы сахаров (сахарозы, глюкозы и фруктозы) [4]. Мы предположили, что изменение соотношения сахаров в составе меда (например, при подмешивании сахарного сиропа к натуральному меду) приведет к изменению интенсивности и спектров

ГАРЕЕВ Булат Махмутович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: gareev-bulat@ya.ru

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: abdrakhmanov@rambler.ru

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: glus@anrb.ru

фотолюминесценции квантовых точек, синтезированных при микроволновом облучении водных растворов меда. Проверка этого возможного эффекта с целью его дальнейшего аналитического использования стала предметом настоящей работы.

Экспериментальная часть. Углеродные квантовые точки, которые представляют собой агрегаты атомов углерода размером 2–7 нм, были синтезированы микроволновым облучением 10%-х водных растворов сахарозы, меда и их смесей в следующих соотношениях: сахар/мед: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 (процентное содержание по массе). Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. Микроволновый нагрев обеспечивает однородный и быстрый нагрев, что приводит к равномерному распределению квантовых точек по размерам. Кроме того, этот метод не требует каких-либо пассиваторов поверхности или неорганических добавок, при этом квантовый выход фотолюминесценции полученных квантовых точек достигает 5% [5]. Облучение проводилось в бытовой микроволновой печи при мощности 750 Вт, продолжительность обработки 7 минут, объем облучаемых проб 2 мл. После обработки образцы разбавлялись бидистиллированной водой до общего объема 7 мл. Спектры поглощения и фотолюминесценции регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS и спектрофлуориметре Fluorolog-3 соответственно. Содержание в меде воды, сахарозы, редуцирующих сахаров (фруктозы, глюкозы) были определены согласно требованиям ГОСТ 19792-2017 – мед натуральный (Испытание образцов рыночного меда на соответствие ГОСТ проведено в ГБУ «Башкирская научно-производственная ветеринарная лаборатория»).

Результаты и их обсуждение. На первом этапе были приготовлены водные растворы, которые содержали чистый мед, сахар и смеси сахар–мед. Полученные в этих растворах квантовые точки обладают характерным спектром поглощения с максимумом при 286 нм, аналогично квантовым точкам, получаемым из чистой глюкозы [4, 5] (рис. 1). Легко увидеть, как с увеличением содержания меда растет интенсивность поглощения. Это свидетельствует о том, что скорость образования квантовых точек в растворах натурального меда выше, чем в рас-

творах сахарозы. Причина этого в следующем. Мед примерно на 70% состоит из фруктозы и глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), молекулы которых меньше по сравнению с сахарозой ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Для их расщепления и превращения в квантовые точки требуется меньше энергии. Спектры фотолюминесценции пяти образцов квантовых точек представлены на рис. 2 ($\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$, $\Delta\lambda = 2 \text{ нм}$). Наименее интенсивная ФЛ наблюдается в образце 1, в котором изначально содержалась только сахароза, что, как и в случае спектров поглощения, свидетельствует о наименьшей концентрации в данном растворе люминесцирующих квантовых точек.

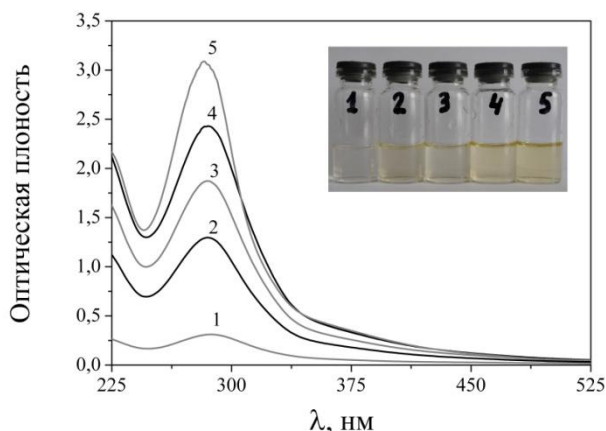


Рис. 1. Спектры поглощения растворов углеродных квантовых точек, полученных из растворов меда, сахара и их смесей ($l = 1 \text{ см}$). Соотношение сахар/мед: 1 – 100/0, 2 – 75/25, 3 – 50/50, 4 – 25/75, 5 – 0/100 (масштаб спектра 1 увеличен в 10 раз). На вкладке – фотография растворов квантовых точек

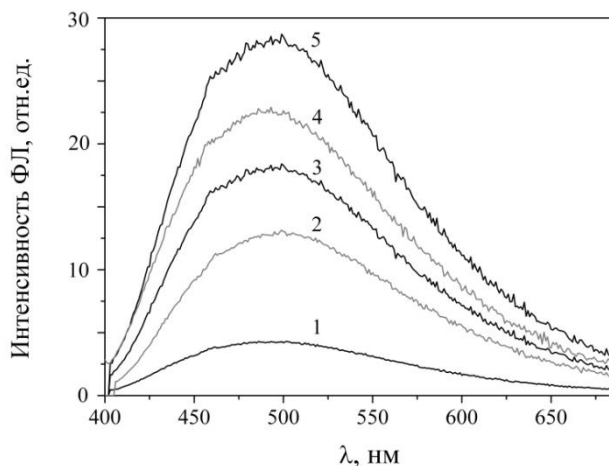


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции растворов углеродных квантовых точек, полученных из растворов меда, сахара и их смесей ($l = 1 \text{ см}$). Соотношение сахар/мед: 1 – 100/0, 2 – 75/25, 3 – 50/50, 4 – 25/75, 5 – 0/100 (спектр 1 увеличен в 10 раз)

№	Показатели качества	Массовая доля воды, %	Массовая доля редуцирующих сахаров, %	Массовая доля сахарозы, %
ГОСТ		Не более 20	Не менее 65	Не более 5
Образец 2		15.8	67.7	28.3
Образец 5		20.2	83.9	7.5

С увеличением процентного содержания меда растет интенсивность фотолюминесценции. Наибольшей интенсивностью ФЛ обладают квантовые точки, полученные из чистого меда. Таким образом, фотолюминесценция квантовых точек, полученных микроволновым облучением растворов меда, может использоваться для оценки его качества.

На следующем этапе нами были изготовлены образцы квантовых точек из пяти различных образцов цветочного меда (образцы получены закупкой на рынке) (номера 1–5), произведенного на территории Республики Башкортостан, спектры фотолюминесценции этих образцов представлены на рис. 3. Интенсивности спектров фотолюминесценции квантовых точек, полученных из образцов меда 1, 3, 4, имеют незначительные отклонения друг от друга. Существенное снижение интенсивности фотолюминесценции показали растворы квантовых точек, полученных из образцов меда 2 и 5, что свидетельствует о наличии сахара в этих образцах. Для подтверждения этого был проведен анализ образцов меда 2 и 5, результаты которого приведены в таблице. В первой строке таблицы приведены физико-химические показатели меда по ГОСТам (Массовая доля воды ГОСТ 31774-2012. Массовая доля сахарозы и доля редуцирующих сахаров ГОСТ 332167-2013).

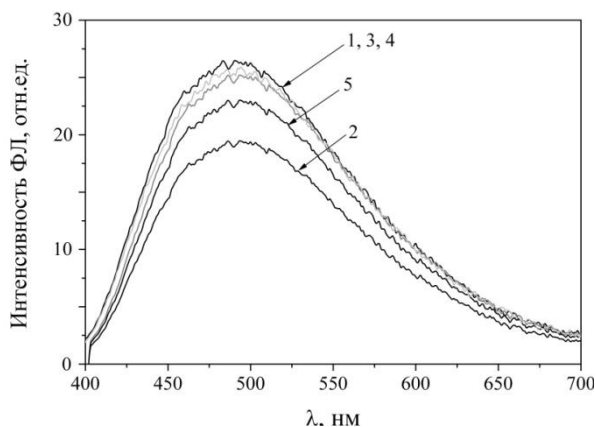


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции квантовых точек, полученных из пяти рыночных образцов меда ($\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$)

Для образцов 2 и 5 количество сахарозы превышено. Таким образом, лабораторные исследования подтверждают предположение о превышении сахара в образцах 2 и 5, сделанное нами на основе спектров ФЛ квантовых точек.

Предлагаемый нами метод оценки качества меда по фотолюминесценции квантовых точек прост, не требует применения токсичных реактивов и не занимает много времени. Синтез квантовых точек не сложен и не требует особого оборудования. Так как положение максимума в спектрах люминесценции не изменяется, а основным фактором является интенсивность ФЛ, вместо спектрофлуориметра могут быть использованы более доступные люминометр для измерения общей интенсивности и светодиодный УФ фонарь для возбуждения ФЛ.

Заключение. Изучены фотолюминесцентные свойства квантовых точек, синтезируемых в водных растворах натурального меда, сахарозы и их смесей. Увеличение содержания сахарозы ведет к уменьшению интенсивности фотолюминесценции полученных растворов квантовых точек. Обнаруженный эффект может быть использован для разработки нового аналитического метода определения содержания сахара в натуральном меде.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ АААА-А19-119022290005-5). Спектрофотометрические и спектрофлуориметрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского научного центра РАН.

Литература

1. Israili Z.H. Antimicrobial properties of honey // Amer. J. Therap. 2014. V. 21(4). P. 304.
2. Kwakman P.H., Zaat S.A. Antibacterial components of honey // IUBMB Life. 2012. V. 64. P. 48–55.

3. Santos-Buelga C., González-Paramás A.M. Chemical Composition of Honey // *Bee Products – Chemical and Biological Properties*. 2017. Chapter 3. P. 43–82.

4. Tang L., Ji R., Cao X. et. all. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum dots // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 5102–5110.

5. Mahesh S., Lekshmi C.L., Renuka K.D., Joseph K. Simple and Cost-Effective Synthesis of Fluorescent Graphene Quantum Dots from Honey: Application as Stable Security Ink and White-Light Emission // *Part. Part. Syst. Charact.* 2016. V. 33. P. 70–74.

References

1. Israili Z.H. Antimicrobial properties of honey // *Amer. J. Therap.* 2014 V. 21(4). P. 304.

2. Kwakman P.H. Zaat S.A. Antibacterial components of honey // *IUBMB Life*. 2012. V. 64. P. 48–55.

3. Santos-Buelga C., González-Paramás A.M. Chemical Composition of Honey // *Bee Products - Chemical and Biological Properties*. 2017. Chapter 3. P. 43–82.

4. Tang L., Ji R., Cao X. et. all. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum dots // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 5102–5110.

5. Mahesh S., Lekshmi C.L., Renuka K.D., Joseph K. Simple and Cost-Effective Synthesis of Fluorescent Graphene Quantum Dots from Honey: Application as Stable Security Ink and White-Light Emission // *Part. Part. Syst. Charact.* 2016. V. 33. P. 70–74.



LUMINESCENT DETERMINATION OF SUGAR IN NATURAL HONEY

© B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov, G.L. Sharipov

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The photoluminescence of carbon quantum dots synthesized from natural honey and mixtures of honey and sugar has been studied. An increase in the sugar content leads to a decrease in the photoluminescence intensity without changing the shape of the luminescence spectrum of these quantum dots aqueous solutions, which is associated with a decrease in the yield of their synthesis in the sugar presence. The discovered effect can be used to detect sugar in honey. When examining five different market samples of flower honey using this method, two of them showed a significant decrease in the photoluminescence intensity. A laboratory test for compliance with GOST 19792-2017 Standard requirements established an excess of the sucrose content in these samples. Luminescent determination of sugar in honey does not require complicated equipment and can be used to develop a new analytical method for determining the sugar content in counterfeit natural honey.

Key words: carbon quantum dots, photoluminescence, natural honey, sucrose.