# 东北黑蜂椴树蜜的解晶技术优化

刘 宁，黎晨晨，宋秀超，李 健*
（哈尔滨商业大学食品工程学院，黑龙江省普通高等学校食品科学与工程重点实验室，黑龙江 哈尔滨 150076）

**摘 要：**以东北黑蜂椴树蜜为原料，分别采用机械解晶法、超声波水浴联合解晶法对蜂蜜的解结晶技术进行研究。探讨加热温度、加热时间、搅拌子转速、超声功率等因素对解晶率的影响。在单因素试验基础上，进行正交试验，确定两种解晶法最佳解晶条件，并对两种方法的效果进行比较。结果表明：机械解晶法最佳条件是加热温度80 ℃、搅拌子转速150 r/min、加热时间15 min，该条件下解晶率为97.98%；超声波水浴联合解晶法最佳条件是超声功率84 W、水浴温度80 ℃、加热时间30 min，该条件下解晶率为72.69%。通过比较得出机械解晶法优于超声波水浴联合解晶法。

**关键词：**东北黑蜂椴树蜜；解结晶；机械解晶法；超声波水浴联合解晶法

## Optimization of Decrystallization of Black Bee Linden Honey from Northeast China

LIU Ning, LI Chen-chen, SONG Xiu-chao, LI Jian*
(Key Laboratory of Food Science and Engineering, College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

**Abstract:** In this study, magnetic stirring with heating, and ultrasonication with water bath heating were optimized and compared for their efficiency in decrystallizing black bee linden honey from northeast China. For the two decrystallization methods, the decrystallization efficiency as a function of operating parameters was investigated using orthogonal array design. The optimal conditions for decrystallizing black bee linden honey by simultaneously magnetic stirring and heating were determined as heating at 80 ℃ for 15 min while stirring at 150 r/min, leading to a decrystallization rate of 97.98%. Ultrasonication with an output power of 84 W while water bath heating at 80 ℃ for 30 min was found to be optimal for the decrystallization of black bee linden honey, resulting in a decrystallization rate of 72.69%. We concluded that magnetic stirring with heating was superior to ultrasonication with water bath heating.

**Key words:** black bee linden honey from northeast China; decrystallization; mechanical decrystallization; ultrasonic-water-bath heating method

中图分类号：TS896.1 文献标志码：A 文章编号：1002-6630（2014）22-0068-05
doi:10.7506/spkx1002-6630-201422013

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露，与自身分泌物结合后，经过在巢脾内转化、脱水、贮存至成熟过程而成的天然甜物质[1]。东北黑蜂是我国黑龙江省饶河地区特定的生态环境中特有的优良蜂种，具有维持大群、采集力强、抗病抗逆性强等特点[2]。东北黑蜂蜜具有一般蜂蜜的性征，作为地理标志产品，对其质量要求较其他蜂蜜相比更高，如在气味上应有该种蜜源植物花的香气，果糖和葡萄糖含量高于普通蜂蜜，蔗糖含量低于普通蜂蜜，此外对其水分、灰分、羟甲基糠醛、酸度、淀粉酶值等均有要求[3]。其原因在于新鲜蜂蜜大都是黏稠的透明或半透明胶状液体，由于外界环境如蜂蜜的放置温度、含水量、果葡比、相变过程、过饱和度以及蜂蜜的品种、成分等的影响会生成结晶体[4-10]，结晶的蜂蜜对食用性影响较小，但容易增加上部液体的含水量，使蜂蜜发酵变质，影响了蜂蜜的品质[11]。为了保证产品的货架期，生产厂家有时会反复加热，导致蜂蜜中的酶类物质的损失，同时造成羟甲基糠醛严重超标，超过国家限量，而羟甲基糠醛在人体内积累到一定剂量时对人体产生危害[12-13]。蜂蜜的结晶同时给质量检验、加工销售带来一定的困扰，因此在不改变蜂蜜品质的条件下，解决蜂蜜结晶问题是非常重要的。

近阶段国内外研究蜂蜜解结晶技术的方法主要有：柠檬酸添加法[14]、融化结晶核法[15-18]、过滤法[19-20]、微波加热解晶法、超导强磁处理蜂蜜、机械解晶法、超声波

收稿日期：2014-06-26
基金项目：黑龙江省教育厅重点项目（12521z009）；黑龙江省教育厅科学技术面上项目（12541199）
作者简介：刘宁（1978—），女，副教授，博士，研究方向为农产品化学与综合利用。E-mail：wendingzi666@163.com
*通信作者：李健（1956—），男，教授，学士，研究方向为食品科学。E-mail：lijian4852147@163.com

解晶法等方法[21]。从过滤、温度、添加物等方面入手，虽然起到一定作用，但效果还是不如人意[22]，且从资料来看，对于解晶的方法多是综述性文章，给出实验具体数据较少。从实际研究角度出发，本实验探讨了机械解晶法、超声波水浴联合解晶法对东北黑蜂椴树蜜解结晶的最佳条件，对其效果进行了比较分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

东北黑蜂椴树蜜 黑龙江省东北黑蜂开发有限责任公司。

葡萄糖、果糖（优级纯） 中国医药上海化学试剂公司。

### 1.2 仪器与设备

ESJ180-4电子天平 上海恒平科学仪器有限公司；ALC-210.4分析天平 梅特勒-托利多仪器有限公司；H198/28pH计测试笔 北京海星顺达经销公司；DK-98-HA电热恒温水浴锅 天津市泰斯特仪器有限公司；KQ3200DE数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司；DK-8AX电热恒温水槽 上海一恒科技有限公司；HJ-3磁力搅拌器 江苏省金坛市环宇科学仪器厂。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 机械解晶法

##### 1.3.1.1 操作方法

用天平准确称取蜂蜜45.00 g，取蜂蜜自然结晶体5.00 g，放入100 mL的烧杯中，置于可恒温加热的磁力搅拌器中，在一定的搅拌子转速、加热时间、加热温度条件下对蜂蜜进行解晶实验，实验结束后，过20 目筛，取滤渣称质量，按下式计算出解晶率。

$$X/\%=\frac{M-m}{M}\times 100$$

式中：$X$为蜂蜜的解晶率/%；$m$为残余晶体质量/g；$M$为蜂蜜自然结晶体质量/g。

##### 1.3.1.2 加热温度对蜂蜜解晶的影响

按1.3.1.1节方法，取6 组样品，分别在40、50、60、70、80、90 ℃温度条件下加热，在搅拌子转速100 r/min、加热时间10 min 条件下进行解晶实验，研究不同加热温度对蜂蜜解晶的影响。每组分别做3 次平行，取平均值按公式计算出解晶率。

##### 1.3.1.3 加热时间对蜂蜜解晶的影响

按1.3.1.1节方法，取5 组样品，在转子转速100 r/min、加热温度40 ℃的条件下，分别加热10、15、20、25、30 min，进行解晶实验，研究不同加热时间对蜂蜜解晶的影响。每组分别做3 次平行，取平均值按公式计算出解晶率。

##### 1.3.1.4 搅拌子转速对蜂蜜解晶的影响

按1.3.1.1节方法，取5 组样品，分别取搅拌子转速50、100、150、200、250 r/min，在加热温度40 ℃、加热时间10 min 条件下进行解晶实验，研究不同搅拌子转速对蜂蜜解晶的影响。每组分别做3 次平行，取平均值按公式计算出解晶率。

##### 1.3.1.5 机械解晶法的正交试验设计

在解晶单因素试验的基础上进行正交试验，以解晶率为指标，每个因素选择3 个水平，采用$L_9(3^4)$正交试验表进行试验。

#### 1.3.2 超声波水浴联合解晶法

##### 1.3.2.1 操作方法

用天平准确称取蜂蜜45.00 g，取蜂蜜自然结晶体5.00 g，放入100 mL的烧杯中，置于具有水浴恒温加热的超声波清洗器中，在不同水浴温度、超声功率、加热时间条件下对蜂蜜进行解晶实验，实验结束后，过20 目筛，取滤渣称质量，按公式计算出解晶率。

##### 1.3.2.2 水浴温度对蜂蜜解晶的影响

按1.3.2.1节方法，取6 组样品，分别在40、50、60、70、80 、90 ℃进行水浴加热，超声功率60 W、加热时间10 min的条件下进行解晶实验，研究不同水浴温度对蜂蜜解晶的影响。每组分别做3 次平行，取平均值按公式计算出解晶率。

##### 1.3.2.3 超声波振荡频率对蜂蜜解晶的影响

按1.3.2.1节方法，取6 组样品，超声功率分别为48、60、72、84、96、108 W，水浴温度40℃、加热时间10 min的条件下进行解晶实验，研究不同超声波频率对蜂蜜解晶的影响。每组分别做3 次平行，取平均值按公式计算出解晶率。

##### 1.3.2.4 加热时间对蜂蜜解晶的影响

按1.3.2.1节方法，取5 组样品，超声功率60 W、水浴温度40 ℃的条件下，分别加热10、15 、20 、25、30 min，进行解晶实验，研究不同加热时间对蜂蜜解晶的影响。每组分别做3 次平行，取平均值按公式计算出解晶率。

##### 1.3.2.5 超声波水浴联合解晶法的正交试验设计

在解晶单因素试验的基础上进行正交试验，以解晶率为指标，每个因素选择3 个水平，采用$L_9(3^4)$正交试验表进行试验。

## 2 结果与分析

### 2.1 机械解晶法解晶条件确定

#### 2.1.1 加热温度对蜂蜜解晶的影响

如图1所示，蜂蜜的解晶率随着温度的升高也随之增加，当加热温度超过70 ℃，解晶率随着温度的变化趋势

不大。这是由于蜂蜜中的糖类物质溶解度随着温度的升高而增大，使蜂蜜的结晶体慢慢溶化，从而蜂蜜的解晶率增大。当温度达到一定程度时，蜂蜜中的水分会被蒸发减少，解晶率降低，所以通过各方面因素考虑蜂蜜的解晶温度选择60～70 ℃解晶效果较好。

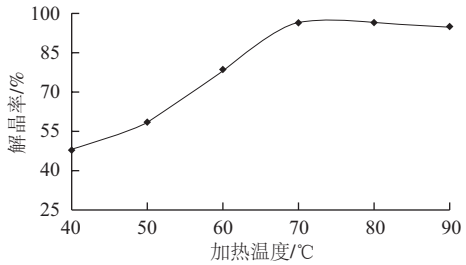


**图1 加热温度对蜂蜜解晶的影响**

**Fig.1 Effect of heating temperature on decrystallization efficiency**

2.1.2 加热时间对蜂蜜解晶的影响

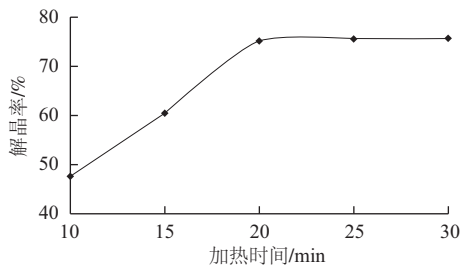


**图2 加热时间对蜂蜜解晶的影响**

**Fig.2 Effect of heating time on decrystallization efficiency**

如图2所示，蜂蜜的解晶率随着时间的延长而增大，当加热时间超过20 min后，蜂蜜的解晶率变化趋势不明显。加热时间越长，蜂蜜中的营养物质损失越多，通过综合考虑蜂蜜的解晶时间选择20 min较好。

2.1.3 搅拌子转速对蜂蜜解晶的影响

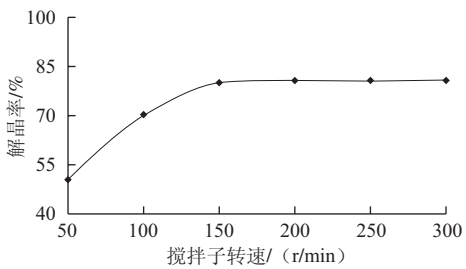


**图3 搅拌子转速对蜂蜜解晶的影响**

**Fig.3 Effect of stirring speed on decrystallization efficiency**

如图3所示，机械搅拌可使蜂蜜变稀软[23]，蜂蜜的解晶率随着磁力搅拌器转子转速的增加而升高，当搅拌子转速超过150 r/min时，蜂蜜解晶率波动范围不明显。搅拌子的转速增加，一方面促进分子的运动，另一方面搅拌子的转动增加了蜂蜜受热的表面积，因此转速在一定范围内，随着转速的增大解晶率增加。

2.1.4 机械解晶法对蜂蜜解结晶的正交试验

**表1 机械解晶法正交试验设计及结果**

**Table 1 Orthogonal array design and results for honey decrystallization by magnetic stirring-heating method**

| 试验号 | *A*加热温度/℃ | *B*搅拌子转速/（r/min） | *C*加热时间/min | 解晶率/% |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1（60） | 1（100） | 1（15） | 81.42 |
| 2 | 1 | 2（150） | 2（20） | 85.37 |
| 3 | 1 | 3（200） | 3（25） | 83.42 |
| 4 | 2（70） | 1 | 2 | 85.96 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 93.47 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 91.00 |
| 7 | 3（80） | 1 | 3 | 90.25 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 97.98 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 95.12 |
| $k_1$ | 83.403 | 85.877 | 90.133 | |
| $k_2$ | 90.143 | 92.273 | 88.817 | |
| $k_3$ | 94.450 | 89.847 | 89.047 | |
| *R* | 11.047 | 6.396 | 1.316 | |

**表2 机械解晶正交试验方差分析表**

**Table 2 Analysis of variance for the optimization of honey decrystallization by magnetic stirring-heating method**

| 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | *F*值 | $F_{0.05(2,2)}$ | 显著性 |
|---|---|---|---|---|---|
| *A*加热温度 | 186.004 | 2 | 87.821 | 19.000 | * |
| *B*搅拌子转速 | 62.567 | 2 | 29.541 | 19.000 | * |
| *C*加热时间 | 2.967 | 2 | 1.401 | 19.000 | |
| 误差 | 2.12 | 2 | | | |

注：*.差异显著（$P<0.05$）。下同。

由表1和表2可知，各因素对解晶率影响显著程度为$A>B>C$，即加热温度＞搅拌子转速＞加热时间，各因素的最佳水平是$A_3B_2C_1$，由于最优水平搭配在所做的正交试验之列，所以不用对其进行验证，该条件下解晶率为97.98%，高于任一组已做试验的解晶率，所以最佳组合为$A_3B_2C_1$，即加热温度80 ℃、搅拌子转速150 r/min、加热时间15 min。

2.2 超声波水浴联合解晶法

2.2.1 水浴温度对蜂蜜解晶的影响

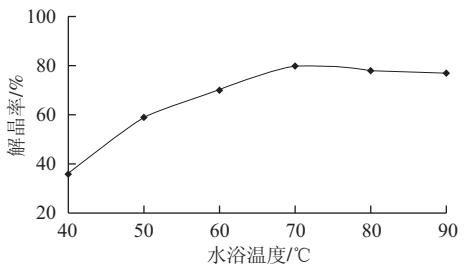


**图4 水浴温度对蜂蜜解晶的影响**

**Fig.4 Effect of water bath temperature on decrystallization efficiency**

如图4所示，蜂蜜的解晶率随着温度的升高而增加，当水浴温度超过70 ℃，解晶率不随着温度的升高而增

加，在较小的范围内波动。蜂蜜中葡萄糖、果糖等物质随着温度的升高而溶解度增大，如果温度过高，蜂蜜中的水分会蒸发损失，间接减小两种糖的溶解度，同时水分的减少使蜂蜜更加黏稠，解晶率会降低，所以水浴温度选择70 ℃最佳。

2.2.2 超声功率对蜂蜜解晶的影响

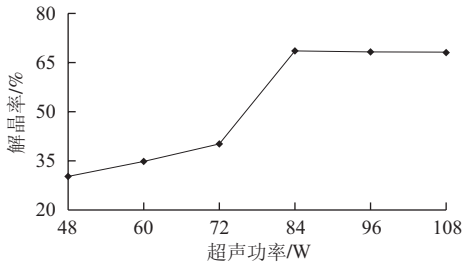


**图 5 超声功率对蜂蜜解晶的影响**

**Fig.5 Effect of ultrasonic power on decrystallization efficiency**

由图5可以看出，蜂蜜的解晶率随着超声功率的升高也随之增加，当超声功率大于84 W时，解晶率随着功率的变化趋势不大。随着功率的增大，超声压强引起的机械作用，使分子解聚，同时超声波产生的空化现象会产生大量的显微气泡，利用这些气泡的定向扩散形成共振腔，破坏了分子，促使蜂蜜的溶解。

2.2.3 加热时间对蜂蜜解晶的影响

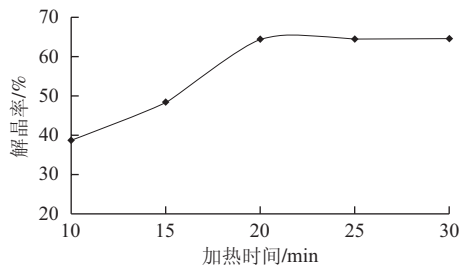


**图 6 加热时间对蜂蜜解晶的影响**

**Fig.6 Effect of heating time on decrystallization efficiency**

由图6可以看出，加热时间在10～20 min时，蜂蜜的解晶率随着时间的延长而增加，当加热时间超过20 min后，蜂蜜的解晶率波动趋势不大。加热时间越长，蜂蜜中的营养物质损失越多，通过综合考虑蜂蜜的解晶时间选择20 min较好。

2.2.4 超声波水浴联合解晶法的正交试验

由表3、4可知，各因素对解晶率影响显著程度为$B$＞$A$＞$C$，即水浴温度＞超声功率＞加热时间，各因素的最好水平是$A_2B_3C_3$，即超声功率84 W、水浴温度80 ℃、加热时间30 min，由于最优水平搭配不在所做的正交试验之列，所以按照正交试验所得到的条件进行验证，得该条件下解晶率为72.69%，高于任一组已做试验的解晶率。

**表 3 超声波水浴联合解晶法的正交试验结果**

**Table 3 Orthogonal array design and results for honey decrystallization by ultrasonication-water bath heating method**

| 试验号 | $A$超声功率/W | $B$水浴温度/℃ | $C$加热时间/min | 解晶率/% |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1（72） | 1（60） | 1（20） | 40.32 |
| 2 | 1 | 2（70） | 2（25） | 55.15 |
| 3 | 1 | 3（80） | 3（30） | 60.12 |
| 4 | 2（84） | 1 | 2 | 50.43 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 72.13 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 68.12 |
| 7 | 3（96） | 1 | 3 | 49.31 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 64.22 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 64.97 |
| $k_1$ | 51.863 | 46.687 | 57.553 | |
| $k_2$ | 63.560 | 63.833 | 56.850 | |
| $k_3$ | 59.500 | 64.403 | 60.520 | |
| $R$ | 11.697 | 17.716 | 3.670 | |

**表 4 超声波水浴解晶正交试验方差分析表**

**Table 4 Analysis of variance for the optimization of honey decrystallization by ultrasonication-water bath heating method**

| 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | $F$值 | $F_{0.05}(2,2)$ | 显著性 |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$超声功率 | 211.614 | 2 | 54.038 | 19.000 | * |
| $B$水浴温度 | 608.213 | 2 | 155.315 | 19.000 | * |
| $C$加热时间 | 22.765 | 2 | 5.813 | 19.000 | |
| 误差 | 3.92 | 2 | | | |

## 3 结 论

蜂蜜作为市场上的一种重要营养品，受到众多消费者的青睐[24]。然而，蜂蜜的结晶会使其残留较多的水分，从而缩短其保藏期。在当前的生产加工中，多采用浓缩、加热、过滤的方法使其水分含量达到国家规定要求，但也带来了一些不足，如营养成分受高温破坏、产生羧甲基糠醛有害物质等。因此，研究适宜的蜂蜜解结晶技术显得尤为必要。本实验结合现实需求，对两种不同的蜂蜜解结晶技术进行了比较研究，并对结晶工艺进行了优化，确定了各自的适宜工艺参数；对东北黑蜂椴树蜜而言，机械解晶的效果要优于超声波水浴联合解晶法，从而为该种蜂蜜在实际生产中的解晶提供了依据。但蜂蜜的来源、成分不同，结晶的情况有很大的差别[25]，也会影响到解结晶效果，对于它们之间的关系，将在今后工作中对其作进一步的深入研究。

**参考文献：**

[1] 易松强. 蜂蜜中β-葡萄糖苷的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 1.
[2] 全国原产地域产品标准化工作组. GB/T 19330—2008 地理标志产品: 饶河(东北黑蜂)蜂蜜、蜂王浆、蜂胶、蜂花粉[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
[3] 卫生部. GB 14963—2011 蜂蜜[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
[4] 张金振. 蜂蜜的结晶[J]. 中国蜂业, 2013, 64(13): 52-53.

[5] 赵亚周, 田文礼, 国占宝, 等. 蜂蜜结晶的影响因素及评价指标[J]. 中国农业科技导报, 2010, 12(3): 50-55.
[6] 张敬惠. 说说蜂蜜结晶[J]. 蜂蜜杂志, 2009(3): 30-31.
[7] 吴珍红, 朱文彬, 杨文超, 等. 温度和水分含量对四种蜂蜜结晶的影响[J]. 中国蜂业, 2010, 61(3): 11-13.
[8] 蔡继红. 蜂蜜结晶现象浅析[J]. 新疆农业科技, 2010(1): 4-5.
[9] ELENA V, MASSIMILIANO S, ENRICO M. Crystallization in “Tarassaco” Italian honey studied by DSC[J]. Food Chemistry, 2010, 122(2): 410.
[10] CHEN Yuewen, LIN Chihao, WU Fuyu, et al. Rheological properties of crystallized honey prepared by a new type of nuclei[J]. Journal of Food Process Engineering, 2009, 32(4): 512-527.
[11] PAULA A, CONFORTI, CECILIA E. Lupano crystallization of honey at −20 ℃[J]. International Journal of Food Properties, 2006, 9(1): 99-107.
[12] DANIA K, FRANCESC S, JAN W, et al. Ultrasoundassisted liquefaction of rosemary honey: influence on rheology and crystal content[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(2): 173-178.
[13] ALCAZAR A, JURADO J M, PABLOS F, et al. HPLC determination of 2-furaldehyde and 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in alcoholic beverages[J]. Microchemical Journal, 2006, 82(1): 22-28.
[14] 杨书珍, 潘思轶, 彭丽桃, 等. 一种蜂蜜的解晶方法: 中国, 200910272768.3[P]. 2012-04-18.
[15] 张新亮. 巧解瓶装蜂蜜结晶[J]. 蜜蜂杂志, 2008(2): 30.
[16] 汪隽波. 延缓瓶装蜂蜜结晶的简易方法[J]. 蜜蜂杂志, 2013(1): 21.
[17] 高元伦, 赵亮, 欧艳春, 等. 一种不结晶蜂蜜的生产方法: 中国, 200810021956.4[P]. 2011-08-31.
[18] 杨庆隆. 一种高纯度不易结晶蜂蜜的制备方法: 中国, 00115317.X[P]. 2004-07-28.
[19] 王春华. 蜂蜜结晶的原因和融晶的方法[J]. 蜜蜂杂志, 2012(1): 33.
[20] 彭文君, 田文礼, 韩胜明, 等. 不易结晶蜂蜜及其制备方法: 中国, 200910259202.7[P]. 2012-02-01.
[21] 李志强, 宋学明. 电磁净化蜂蜜[J]. 包装与食品机械, 2002, 20(4): 16-20.
[22] 张敬惠. 说说蜂蜜结晶[J]. 蜜蜂杂志, 2009(3): 30-31.
[23] 佚名. 蜂蜜的解晶灭菌及加工技术[J]. 技术与市场, 2006(3): 10.
[24] DUARTE A W F, VASCONCELOS M R D, de MENEZES A P D, et al. Composition and antioxidant activity of honey from Africanized and stingless bees in Alagoas (Brazil): a multivariate analysis[J]. Journal of Apicultural Research, 2012, 51(1): 23.
[25] 冯德明, 周键, 孙培龙, 等. 延缓蜂蜜结晶的研究[J]. 食品科技, 2003, 28(4): 34-37.