

Определение корреляции между содержанием 5-гидроксиметилфурфуrolа и пероксида водорода в меде

О. А. Грузнова¹, А. В. Лобанов^{1,2}, А. Б. Сохликов³, Д. В. Грузнов³✉

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии – филиал Федерального государственного бюджетного научного института Федерального научного центра Всероссийского научного института экспериментальной ветеринарии Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: 79164422245@yandex.ru

Поступила в редакцию: 15.09.2022 г., после доработки: 25.10.2022 г., принята в печать: 30.10.2022 г.

Аннотация – В результате анализа образцов натурального пчелиного, термообработанного и искусственного меда была установлена обратная корреляция между токсическим соединением – 5-гидроксиметилфурфуrolом и пероксидом водорода (H_2O_2), детектируемыми хроматографическим и спектрально-иодометрическим методами, соответственно. Показано, что повышение температуры обработки натурального меда приводит к снижению концентрации H_2O_2 и повышению уровня 5-ГМФ. Однако, во всех термообработанных образцах 5-ГМФ не превышал допустимый нормативной документацией предел – 25,0 мг/кг, даже при воздействии 80°C (16,1±0,6 мг/кг). В образцах искусственного меда наблюдалось незначительное содержание H_2O_2 (~0,03 · 10⁻⁴ моль/л) и завышенная концентрация 5-ГМФ (118,8±4,1 мг/кг). Несмотря на то, что корреляционная зависимость между содержанием 5-ГМФ и H_2O_2 не была линейной, снижение концентрации H_2O_2 свидетельствовало как о запрещенном термическом воздействии на мед, так и о факте фальсификации этого продукта.

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфуrol, пероксид водорода, анализ меда, высокоэффективная жидкостная хроматография, спектрально-иодометрический метод.

Chemical safety of food products

Determination of the correlation between the content of 5-hydroxymethylfurfural and hydrogen peroxide in honey

Olga A. Gruznova¹, Anton V. Lobanov^{1,2}, Alexey B. Sokhlikov³, and Dmitry V. Gruznov³✉

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

³All-Russian Research Institute for veterinary sanitation, hygiene and ecology – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution Federal Research Center All-Russian Research Institute for Experimental Veterinary Science Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: 79164422245@yandex.ru

Received: September 15, 2022; Revised: October 25, 2022; Accepted: October 30, 2022

Abstract – As result of the analysis of the natural bee, heat-treated and artificial honey samples, the inverse correlation was established between the toxic compound - 5-hydroxymethylfurfural and hydrogen peroxide (H₂O₂), detected by HPLC and spectral iodometric methods, respectively. It has been shown that the increase in natural honey processing temperature leads to the decrease in the concentration of H₂O₂ and the increase of 5-HMF. However, 5-HMF didn't exceed the limit allowed by the regulatory documentation – 25.0 mg/kg, even when exposed to 80 °C (16.1±0.6 mg/kg), in all heat-treated samples. The insignificant content of H₂O₂ (~0.03 · 10⁻⁴ mol/L) and the overestimated concentration of 5-HMF (118.8±4.1 mg/kg) were observed in the artificial honey samples. Despite the fact that the correlation between the content of 5-HMF and H₂O₂ wasn't linear, the decrease in the concentration of H₂O₂ indicated both the forbidden temperature effect on the honey and the falsification of this product.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural, hydrogen peroxide, honey analysis, high performance liquid chromatography, spectral iodometric method.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение безопасности пищевой продукции – важнейшая задача, решаемая путем внедрения системы технического регулирования, основными принципами которой являются контроль соответствия органолептических и физико-химических показателей продукции установленным нормативной документацией критериям, а также содержания токсичных соединений в концентрациях, не превышающих предельно допустимые уровни (ПДУ) [1–3].

Однако, известно, что очень часто в процессе производства пищевые продукты подвергаются тепловой обработке, например, при обжаривании, запекании, пастеризации [4, 5]. В продукции с высоким содержанием сахаров в процессе термического воздействия происходит генерация 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), который представляет собой легкоплавкий циклический альдегид, образующийся в результате дегидратации гексоз. Ускорение этого процесса происходит в результате воздействия высоких температур, при значении рН среды менее 7, а также в условиях длительного хранения. Образующийся 5-ГМФ является производным фурфурола, поэтому входит в число соединений, обладающих выраженным нейротоксическим, цитотоксическим, генотоксическим и мутагенным действием [5–8].

В связи с этим, на протяжении долгого времени 5-ГМФ широко используется в качестве индикатора безопасности и качества пищевой продукции во многих странах мира [5–13].

Однако, наряду с негативными свойствами, следует отметить, что 5-ГМФ является ценным химическим сырьем с широкими перспективами использования в ряде отраслей химической промышленности. Понимание процессов деградации 5-ГМФ позволит более эффективно использовать его в качестве основного химического вещества, альтернативного невозобновляемым источникам углеродных реагентов, таких как нефть, природный газ и уголь [14].

Количественное содержание 5-ГМФ определяется и строго регламентируется нормативной документацией при анализе некоторых газированных напитков, соков и соковой продукции, кофе, кондитерских изделий, а также натурального пчелиного меда [5, 10, 11, 13]. Так, например, согласно ГОСТ 19792-2017 «Мед натуральный. Технические условия» предельно допустимая концентрация (ПДК) 5-ГМФ в меде не должна превышать 25,0 мг/кг [15]. Отметим, 5-ГМФ образуется в натуральном пчелином меде при его нагревании, а также при изготовлении фальсификата (искусственного меда) [16, 17].

В России и за рубежом для определения 5-ГМФ в меде применяются качественный и количественные методы. К качественному анализу относят реакцию Селиванова-Фиге, характеризующуюся образованием вишнево-красной окраски исследуемой пробы в результате взаимодействия присутствующего в ней 5-ГМФ с резорцином в кислой среде.

Среди количественных методов выделяют следующие:

- колориметрический метод (по Винклеру), основанный на определении окраски, полученной в результате взаимодействия 5-ГМФ с барбитуровой кислотой и *n*-толуидином;
- спектрофотометрический метод (по Уайту), заключающийся в определении оптической плотности растворов 5-ГМФ в УФ-диапазоне при длине волны $\lambda = 284$ нм;
- и наиболее распространенный метод обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ), при которой содержание 5-ГМФ регистрируется спектрофотометрическим детектором в УФ-области спектра [7, 13, 17, 18].

Следует отметить, что спектрофотометрические и хроматографические методы в различных модификациях являются достаточно универсальными и широко применяются для индикации и идентификации токсичных и опасных веществ при мониторинге множества объектов, например, анализе окружающей среды, строительных материалов, фармацевтических субстанций и т.д. [19–21].

Ранее для исследования меда нами был адаптирован и модифицирован метод, основанный на взаимодействии содержащимся в меде пероксида водорода (H_2O_2) с иодидом калия с выделением молекулярного иода, который, в свою очередь, с избытком иодид-аниона образует комплексный анион I_3^- , регистрируемый методом спектрофотометрии [22, 23]. Данный анализ получил название спектрально-иодометрического метода. Было показано, что при воздействии на пчелиный мед высоких температур наблюдается снижение

концентрации H_2O_2 . Скорость распада H_2O_2 напрямую зависела от температурных режимов термообработки. Кроме того, низкое содержание H_2O_2 отмечалось и в фальсифицированном (искусственном меде) [22, 23].

Цель данной работы – установить корреляцию между содержанием H_2O_2 и 5-ГМФ при различных режимах термообработки меда, а также при анализе искусственного меда. Таким образом, спектрально-иодометрический анализ можно было бы использовать в качестве дополнительного метода контроля качества меда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворы

Для проведения данной работы были использованы: 5-ГМФ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, $M = 126,11$ г/моль, $\rho = 1,29$ г/см³) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (Analytical standard, CAS 67-47-0, Sigma-Aldrich, США); ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, $M = 41,05$ г/моль, $\rho = 0,78$ г/см³) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (для ВЭЖХ, CAS 75-05-8, PanReac Applichem, Испания); вода (H_2O , $M = 18,01$ г/моль, $\rho = 1,00$ г/см³) с чистотой $\geq 99\%$ (для ВЭЖХ, CAS 7732-18-5, neoFroxx, Германия); калий железистосинеродистый 3-водный ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 422,41$ г/моль) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (ч. по ГОСТ 4207-75, CAS 14459-95-1, ООО «КурскХимПром», РФ); цинк уксуснокислый 2-водный ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 219,50$ г/моль) с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (х.ч. по ГОСТ 5823-78, CAS 5970-45-6, ООО «Химреактивснаб», РФ); кислота серная концентрированная (H_2SO_4 , $M = 98,079$ г/моль, $\rho = 1,83$ г/см³) с массовой долей серной кислоты 93,6–95,6% (х.ч. по ГОСТ 4204-77, CAS 7664-93-9, ООО «Химреактивснаб», РФ); калий йодистый (KI, $M = 166,00$ г/моль) с массовой долей калия йодистого $\geq 99\%$ (чда, по ГОСТ 4232-74, CAS 7681-11-0, ООО «Химреактивснаб», РФ).

На рисунке 1 представлена структурная формула 5-ГМФ.

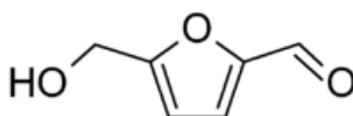


Рис. 1. Структурная формула 5-гидроксиметилфурфура.

Fig. 1. Structure of 5-hydroxymethylfurfural.

Приготовление стандартного раствора 5-ГМФ и растворов Карреза I и II для осаждения протеинов и стабилизации 5-ГМФ в водном растворе проводили согласно ГОСТ 31768-2012 [18].

Приготовление образцов меда

Образцы натурального пчелиного полифлорного и искусственно приготовленного меда были предоставлены сотрудниками лаборатории ветеринарной санитарии и экологической безопасности в пчеловодстве ВНИИВСГЭ – филиал ФГБНУ ФНЦ ВИЭВ РАН. Всего было предоставлено 24

образца натурального и 24 образца искусственно приготовленного имитирующего мед продукта.

Искусственный мед получали путем ферментативного гидролиза сахарозы, для чего к 1 кг сахарного песка добавляли 400 мл питьевой воды, 7 г уксусной кислоты и 0,2 кг натурального меда. Полученную смесь выдерживали в термостате при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 30 дней. За это время происходил ферментативный гидролиз сахарозы под воздействием фермента инвертазы. Полученный фальсификат характеризуется схожими с натуральным медом органолептическими показателями [16, 24].

Подготовку проб меда к анализу методом ОФ-ВЭЖХ проводили согласно ГОСТ 31768-2012 [18].

Аналитические растворы образцов меда для определения в них содержания H_2O_2 получали путем взвешивания $1,0 \pm 0,01$ г каждой пробы, после чего добавляли к ним по 2,0 мл воды ВЭЖХ и перемешивали в течение 3–5 мин на ультразвуковом диспергаторе до полного растворения. Из полученных аналитических растворов отбирали по 1,0 мл и добавляли 1,0 мл H_2SO_4 с концентрацией 0,2 моль/л, после чего проводили пропускание углекислого газа. На последнем этапе пробоподготовки к аналитическим растворам добавляли 2 мл 5% раствор KI (через который заранее был также пропущен углекислый газ). Готовые аналитические растворы проб меда инкубировали при комнатной температуре в течение 24 ч в темном месте.

Следует отметить, что условия регистрации спектров поглощения и определения концентраций H_2O_2 и 5-ГМФ, проводимых по указанным ниже методикам, были идентичны для всех исследуемых образцов.

Условия проведения ОФ-ВЭЖХ

5-ГМФ определяли с помощью метода ОФ-ВЭЖХ в соответствии с НД (ГОСТ 31768-2012). Анализ проводился с использованием хроматографа Shimadzu LC-20 Prominence, колонки Eclipse XDB-C18 ($150 \times 4,6$ мм, 5 мкм) с диодно-матричным детектором (диапазон одновременно детектируемых длин волн 210–400 нм, рабочая длина волны – 283 нм), в градиентном режиме при скорости потока 1,0 мл/мин. Время удерживания пика – 3,83 мин.

Из коммерческого стандарта 5-ГМФ готовили рабочие растворы с концентрациями – 150,0; 100,0; 50,0; 30,0; 25,0; 20,0; 15,0; 10,0; 5,0; 1,0 мкг/мл для построения калибровочной кривой.

Расчет содержания 5-ГМФ в образцах меда осуществляли по формуле (1).

$$M_{5\text{-ГМФ}} = C_{5\text{-ГМФ}} \cdot V_{\text{обр}} / m_{\text{меда}} \quad (1)$$

где $C_{5\text{-ГМФ}}$ – концентрация 5-ГМФ, определенная по калибровочной кривой, мкг/мл; $V_{\text{обр}}$ – объем анализируемой пробы меда, мл; $m_{\text{меда}}$ – масса анализируемой пробы меда, г.

Условия проведения спектрально-иодометрического метода

Содержание H_2O_2 в меде определяли спектрально-иодометрическим методом с добавлением растворов серной кислоты и иодида калия [25], в связи

с чем общий объем образца увеличивался вчетверо. Электронные абсорбционные спектры аналитических растворов проб меда регистрировали с помощью спектрофотометра ПЭ5400УФ (Экротхим, Россия) со спектральным диапазоном от 190 до 1000 нм. Регистрацию спектров проводили в диапазоне длин волн $\lambda = 250 - 420$ нм. Толщина поглощающего слоя (ширина кюветы) – 10 мм.

Концентрацию H_2O_2 рассчитывали по формуле (2).

$$C = 4 \cdot (A - A_0) / \varepsilon \quad (2)$$

где C – концентрация H_2O_2 в аналитическом растворе, моль/л; A – поглощение аналитического раствора ($\lambda = 351$ нм); A_0 – поглощение контрольного раствора (вода ВЭЖХ); 4 – коэффициент, учитывающий разбавление; ε – коэффициент молярной экстинкции I_3^- ($\varepsilon = 26400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры поглощения образцов необработанного меда, подвергнутого нагреванию при 50, 60, 70, 80°C, а также искусственно приготовленного имитирующего мед продукта, полученного путем ферментативного гидролиза сахарозы.

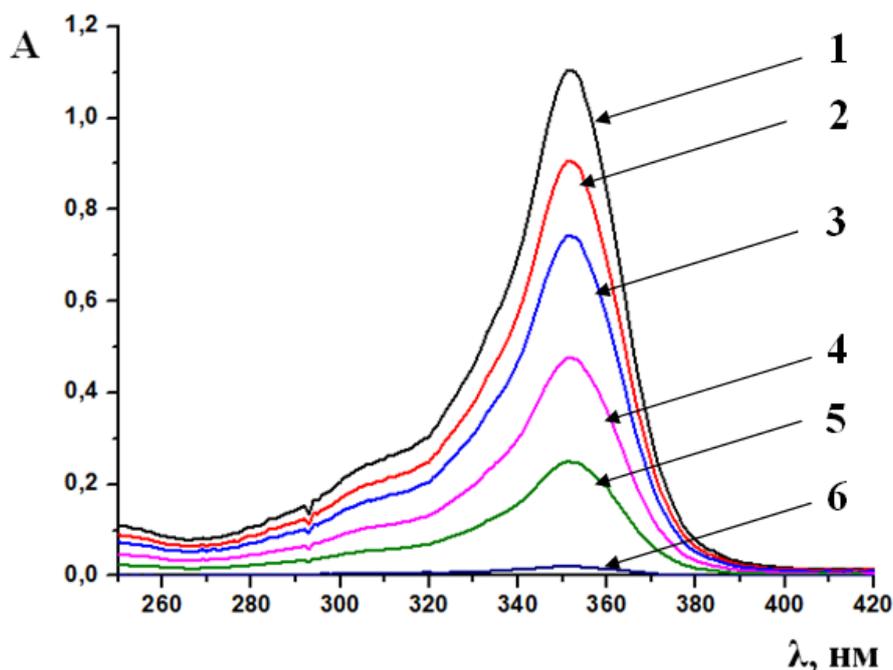


Рис. 2. Спектры поглощения аналитических растворов после иодометрического титрования: 1 – натурального меда до нагревания, 2 – термообработанного при 50°C, 3 – при 60°C, 4 – при 70°C, 5 – при 80°C, 6 – искусственного меда.

Fig. 2. Absorption spectra of analytical solutions after iodometric titration for: 1 – natural honey before heating; 2 – heat treated at 50°C; 3 – 60°C; 4 – 70°C; 5 – 80°C; 6 – artificial honey.

Термическую обработку осуществляли на водяной бане в течение 2 ч, так как более длительное нагревание приводит к изменению химического состава сахаров, содержащихся в меде. Чаще всего при проведении недопустимой обработки используют температурный режим от 60 до 80 °С. Однако, как видно

из представленного выше графика, снижение оптической плотности и, как следствие, концентрации H_2O_2 , наблюдалось уже при $50^\circ C$, что может объясняться непосредственно распадом молекулы H_2O_2 , а также ингибированием термолабильного фермента глюкозооксидазы, катализирующей образование H_2O_2 из глюкозы [26, 27].

На рисунке 3 представлены примеры полученных хроматограмм анализируемых проб.

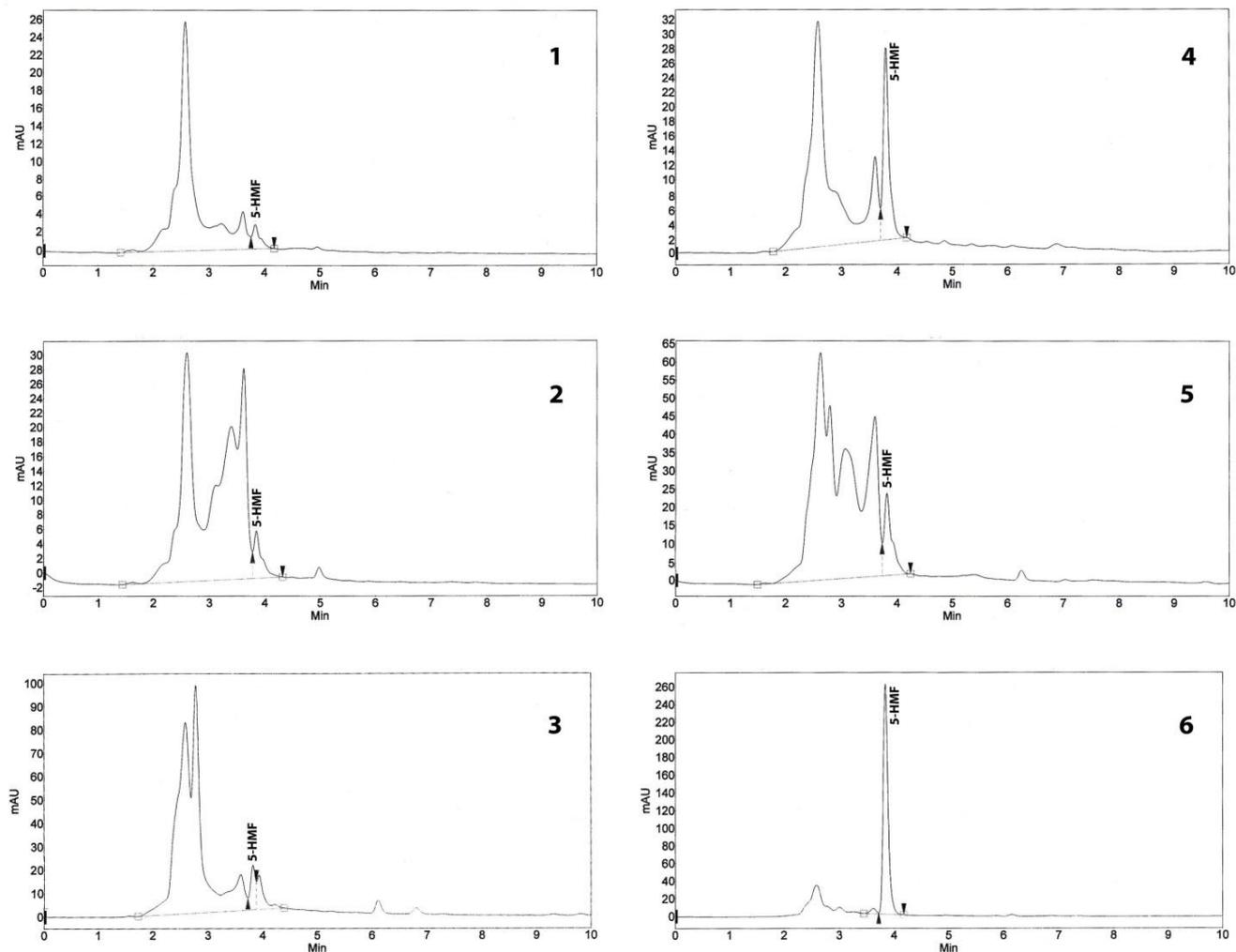


Рис. 3. Хроматограммы: 1 – натурального меда до нагревания, 2 – термообработанного при $50^\circ C$, 3 – при $60^\circ C$, 4 – при $70^\circ C$, 5 – при $80^\circ C$, 6 – искусственного меда.

Fig 3. Chromatograms: 1 – natural honey before heating; 2 – heat treated at $50^\circ C$; 3 – $60^\circ C$; 4 – $70^\circ C$; 5 – $80^\circ C$; 6 – artificial honey.

Как видно, при нагревании меда прослеживается изменение концентрации 5-ГМФ, но не такое резкое, как в случае с H_2O_2 (табл. 1).

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что чем выше температура обработки, тем сильнее снижается концентрация H_2O_2 . При этом содержание 5-ГМФ, наоборот, увеличивается. Однако, во всех термообработанных образцах оно не превышало допустимый нормативной документацией предел – $25,0$ мг/кг, даже при воздействии $80^\circ C$ ($16,1 \pm 0,6$ мг/кг). В образцах искусственно приготовленного имитирующего мед продукта наблюдалось незначительное

содержание H_2O_2 на уровне $(0,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$ моль/л и завышенная концентрация 5-ГМФ ($118,8 \pm 4,1$ мг/кг).

Таблица 1. Концентрация H_2O_2 и 5-ГМФ в исследуемых пробах меда
Table 1. H_2O_2 and 5-HMF concentrations in the investigated honey samples

Мед	$A_{\text{сред}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 351$ нм)	Концентрация H_2O_2 , моль/л	Концентрация 5-ГМФ, мг/кг
Необработанный (n = 24)	1,105	$1,68 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$ *	$2,36 \pm 0,11$ *
Термообработка при 50 °С (n = 24)	0,906	$1,38 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$ *	$4,76 \pm 0,2$ *
Термообработка при 60 °С (n = 24)	0,743	$1,13 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$ *	$8,67 \pm 0,28$ *
Термообработка при 70 °С (n = 24)	0,476	$0,72 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$ *	$14,4 \pm 0,6$ *
Термообработка при 80 °С (n = 24)	0,250	$0,38 \pm 0,01 \cdot 10^{-4}$ *	$16,1 \pm 0,6$ *
Искусственный (n = 24)	0,022	$0,03 \pm 0,01 \cdot 10^{-4}$ *	$118,8 \pm 4,1$ *

* $p \leq 0,05$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать вывод о существовании обратной корреляции между содержанием 5-ГМФ и H_2O_2 в термообработанном и искусственном меде.

ОФ-ВЭЖХ, хотя и является эффективным и наиболее распространенным методом детекции 5-ГМФ в пищевой продукции, не позволяет однозначно выявить мед, обработанный при запрещенных температурных режимах, так как содержание 5-ГМФ не превышало установленный законодательством предел. Исключением является искусственный мед, в котором 5-ГМФ содержался в концентрации на 375% превышающей ПДК.

Анализ H_2O_2 в термообработанном меде спектрально-иодометрическим методом продемонстрировал лучшие результаты, – был выявлен не только искусственный мед, но также все образцы, подвергшиеся термическому воздействию, даже при 50 °С.

Таким образом, несмотря на то, что корреляционная зависимость между содержанием 5-ГМФ и H_2O_2 не была линейной (что, возможно, связано с тем, что при нагревании процесс генерации 5-ГМФ происходит медленнее, чем распад H_2O_2), снижение концентрации H_2O_2 свидетельствовало как о недопустимом термическом воздействии на мед, так и о факте фальсификации этого продукта. В связи с этим, можно сделать вывод о целесообразности использования спектрально-иодометрического метода в качестве дополнительного при анализе меда.

Исследования, выполненные Грузновой О.А., проводились при поддержке Программой фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ РАН).

Статья подготовлена по тематике научных исследований новых лабораторий под руководством молодых перспективных исследователей в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»: "Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов».

ACKNOWLEDGEMENT

Gruznova O.A. thanks for the support the Program of Fundamental Scientific Research of Russian Federation (Government Assignment FFZE-2022-0009, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS).

The article was prepared on the subject of scientific research of new laboratories under the guidance of young promising researchers as part of the implementation of the program of strategic academic leadership "Prioritet-2030": "Research on the problems of disposal of waste of natural origin for the practical use of the products obtained".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Недорезова Е. (2008). Контроль качества пищевых продуктов в системе технического регулирования. *Пищевая промышленность*, 11, 8–10.
2. Почицкая И., Александровская Е., Комарова Н. (2017). Контроль качества и безопасности пищевой продукции. *Наука и инновации*, 5(171), 40–41.
3. Florsheim E.B., Sullivan Z.A., Khoury-Hanold W., Medzhitov R. (2021). Food allergy as a biological food quality control system. *Cell Press*, 184(6), 1440–1454. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.12.007>
4. Щербакова Ю.В., Семенова Ю.В., Багаутдинова Г.Р., Насрулина К.А., Ахмадуллина Ф.Ю. (2020). Метод биотестирования для контроля качества молочного сырья при промышленных режимах термообработки. *Химическая безопасность*, 4(2), 282–292. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18020>
5. Урженко В.В., Романова Ж.В., Хабиев А.Т., Нурбакыт А.Н. (2017). Исследование продуктов питания на содержание 5-оксиметилфурфурол и его влияние на организм человека методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором серии Agilent 1260. *Вестник КазНМУ*, 3, 389–392.
6. Caruano E., Fogliano V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT – Food Science and Technology*, 44(4), 793–810. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.002>
7. Besir A., Yazici F., Mortas M., Gul O. (2021). A novel spectrophotometric method based on Seliwanoff test to determine 5-(Hydroxymethyl) furfural (HMF) in honey: Development, in house validation and application. *LWT – Food Science and Technology*, 139(110602), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110602>
8. Fang G.Z., Lv Y.Y., Sheng W., Liu B., Wang X.X., Wang S. (2011). Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of 5-hydroxymethyl-

2-furfural in food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3367–3373.

<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5430-4>

9. Önür İ., Misra N.N., Barba F.J., Putnik P., Lorenzo J.M., Gokmen V., Alpas H. (2018) Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types. *Journal of Food Engineering*, 219, 129–136.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.019>
10. Biluca F.C., Betta F.D., Pirassol de Oliveira G., Pereira L.M., Gonzaga L.V., Costa A.C.O., Fett R. (2014). 5-HMF and carbohydrates content in stingless bee honey by CE before and after thermal treatment. *Food Chemistry*, 159, 244–249.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.016>
11. Fallico B., Zappalà M., Arena E. Verzera A. (2004). Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.010>
12. Pasiakos I.N., Kiriakou I.K. Proestos Ch. (2017). HMF and diastase activity in honeys: a fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration. *Food Chemistry*, 229, 425–431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.084>
13. Rizelio V.M., Gonzaga L.V., Borges G.S.C., Micke G.A., Fett R., Costa, A.C.O. (2012). Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples. *Food Chemistry*, 133, 1640–1645. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.058>
14. Galkin K.I., Krivodaeva E.A., Romashov L.V., Zalesskiy S.S., Kachala V.V., Burykina J.V., Ananikov V.P. (2016). Critical Influence of 5-HMF Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 8388–8342.
<https://doi.org/10.1002/anie.201602883>
15. ГОСТ 19792-2017. Мед натуральный. Технические условия.
16. Заикина В.И. (2012). *Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации*. М.: Издательский дом «Дашков и К°».
17. Кунижев С.М., Чепурной И.П., Чеботарева Н.Г. (1987). Образование оксиметилфурфурола в процессе хранения и обработки некоторых пищевых продуктов. *Вопросы питания*, 6, 67–68.
18. ГОСТ 31768-2012. Мед натуральный. Методы определения гидроксиметилфурфурола.
19. Бондарева Л.Г., Егорченкова О.Е., Федорова Н.Е. (2022). Определение содержания неионогенных поверхностно-активных веществ в воздушной среде методами спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии. *Химическая безопасность*, 6(1), 148–162. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21009>
20. Ленинский М.А., Савельева Е.И., Васильева И.А. (2021). Оценка уровней извлечения продуктов конверсии фосфорорганических отравляющих веществ из строительных материалов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием. *Химическая безопасность*, 5(1), 166–184.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19011>
21. Решетникова И.О., Метлицких С.В., Стекленева Н.Д., Волов А.Н. (2021). Применение метода ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения для идентификации и количественного определения примесей в субстанции препарата «Ломустин». *Химическая безопасность*, 5(1), 137–155. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19009>
22. Ярова О.А., Лобанов А.В. (2012). Выявление термически обработанного меда по содержанию оксиметилфурола и пероксида водорода. *Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии»*, 2(8), 12–14.
23. Ярова О.А., Сохликов А.Б., Лобанов А.В. (2012). Спектрально-иодометрический метод выявления фальсификации меда. *Вестник Российской Академии сельскохозяйственных наук*, 6, 51–52.
24. Чепурной И.П. (2002). *Экспертиза качества меда*. М.: Изд. дом «Дашков и К°».

25. Лобанов А.В., Рубцова Н.А., Веденева Ю.А., Комиссаров Г.Г. (2008). Фотокаталитическая активность хлорофилла в образовании пероксида водорода в воде. *Доклады Академии наук*, 241(6), 773–776.
26. Alygizou A., Grigorakis S., Gotsiou P., Loupassaki S., Calokerinos A.C. (2021). Quantification of Hydrogen Peroxide in Cretan Honey and Correlation with Physicochemical Parameters. *Journal of Analytical Methods in Chemistry (Online)*, Article ID 5554305. <https://doi.org/10.1155/2021/5554305>
27. Bucekova M., Juricova V., Monton E., Martinotti S., Ranzato E., Majtan J. (2018). Microwave processing of honey negatively affects honey antibacterial activity by inactivation of bee-derived glucose oxidase and defensin-1. *Food Chemistry*, 240, 1131–1136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.054>

References:

1. Nedorezova E. (2008). Quality control of food products in the system of technical regulation. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*, 11, 8–10 (in Russ).
2. Pochitskaya, I., Alexandrovskaya, E., & Komarova, N. (2017). Quality control and food safety. *Nauka i innovatsii = Science and Innovation*, 5(171), 40–41 (in Russ).
3. Florsheim, E.B., Sullivan, Z.A., Khoury-Hanold, W. & Medzhitov, R. (2021). Food allergy as a biological food quality control system. *Cell Press*, 184(6), 1440–1454. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.12.007>
4. Shcherbakova, Yu.V., Semenova, Yu.V., Bagautdinova, G.R., Nasrulina, K.A., & Akhmadullina, F.Yu. (2020). Biotesting approach for quality control of dairy raw materials under industrial heat treatment modes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 4(2), 282–292 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18020>
5. Urzhenko, V.V., Romanova, Zh.V., Khabiev, A.T., & Nurbakyt, A.N. (2017). Investigation of food products on content of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and its influence on human body with the usage of high performance liquid chromatography with diode array detector of series Agilent 1260. *Vestnik KazNMU = Bulletin of Asfendiyarov Kazakh National Medical University*, 3, 389–392 (in Russ).
6. Capuano, E. & Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT – Food Science and Technology*, 44(4), 793–810. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.11.002>
7. Besir A., Yazici F., Mortas M. & Gul O. (2021). A novel spectrophotometric method based on Seliwanoff test to determine 5-(Hydroxymethyl) furfural (HMF) in honey: Development, in house validation and application. *LWT – Food Science and Technology*, 139(110602), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110602>
8. Fang, G.Z., Lv, Y.Y., Sheng, W., Liu, B., Wang, X.X., & Wang, S. (2011). Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural in food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3367–3373. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5430-4>
9. Önür, İ., Misra, N.N., Barba, F.J., Putnik, P., Lorenzo, J.M., Gokmen, V., & Alpas, H. (2018). Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types. *Journal of Food Engineering*, 219, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.019>
10. Biluca, F.C., Betta, F.D., Pirassol de Oliveira, G., Pereira, L.M., Gonzaga, L.V., Costa, A.C.O., & Fett, R. (2014). 5-HMF and carbohydrates content in stingless bee honey by CE before and after thermal treatment. *Food Chemistry*, 159, 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.016>
11. Fallico, B., Zappalà, M., Arena, E., & Verzera, A. (2004). Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85, 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.010>

12. Pasiak, I.N., Kiriakou, I.K., & Proestos Ch. (2017). HMF and diastase activity in honeys: a fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration. *Food Chemistry*, 229, 425–431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.084>
13. Rizelio, V.M., Gonzaga, L.V., Borges, G.S.C., Micke, G.A., Fett, R., & Costa, A.C.O. (2012). Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples. *Food Chemistry*, 133, 1640–1645. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.058>
14. Galkin, K.I., Krivodaeva, E.A., Romashov, L.V., Zaleskiy, S.S., Kachala, V.V., Burykina, J.V. & Ananikov, V.P. (2016). Critical Influence of 5-HMF Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 8388–8342. <https://doi.org/10.1002/anie.201602883>
15. GOST (State Standard) 19792-2017. Natural honey. Specifications (in Russ).
16. Zaikina, V.I. (2012). *Examination of honey and ways to detect its falsification*. M.: Publishing house “Dashkov and Co” (in Russ).
17. Kunizhev, S.M., Chepurnoy, I.P., & Chebotareva, N.G. (1987). Formation of hydroxymethylfurfural during storage and processing of certain foods. *Voprosy pitaniya = Problems of Nutrition*, 6, 67–68 (in Russ).
18. GOST (State Standard) 31768-2012. Natural honey. Methods for determination of hydroxymethylfurfural.
19. Bondareva, L.G., Egorchenkova, O.E., & Fedorova, N.E. (2022). Determination of the content of nonionic surfactants in the air by spectrophotometry and gas-liquid chromatography. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 6(1), 148–162 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21009>
20. Leninskii, M.A., Savelieva, E.I., & Vasileva, I.A. (2021). Assessment of recovery levels of organophosphorus toxic substances conversion products from building materials by high-performance liquid chromatography with tandem mass-selective detection. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 5(1), 166–184 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19011>
21. Reshetnikova, I.O., Metlitskiy, S.V., Steklenev, N.D., & Volov, A.N. (2021). Application of the HPLC-QTOF method for the identification and quantitative determination of impurities in the substance of the drug «Lomustine». *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Sciences*, 5(1), 137–155 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19009>
22. Yarova, O.A., & Lobanov, A.V. (2012). Revealing honey treated thermally according to a content of oximethylfurfural and peroxide of hydrogen. *Rossiyskiy zhurnal «Problemy veterinarnoy sanitarii, gigiyeny i ekologii» = Russian journal "Problems of veterinary sanitation, hygiene and ecology"*, 2(8), 12–14 (in Russ).
23. Yarova O.A., Sokhlikov A.B., Lobanov A.V. (2012). Spectral-iodine metric method for revealing honey falsification. *Vestnik rossiyskoy akademii sel'skokhozyaystvennykh nauk = Vestnik of the Russian agricultural science*, 6, 51–52 (in Russ).
24. Chepurnoy, I.P. (2002). *Examination of the honey quality*. M.: Publishing house “Dashkov and Co” (in Russ).
25. Lobanov, A.V., Rubtsova, N.A., Vedeneeva, Yu.A., & Komissarov, G.G. (2008). Photocatalytic activity of chlorophyll in hydrogen peroxide generation in water. *Doklady Chemistry*, 421(2), 190–193.
26. Alygizou, A., Grigorakis, S., Gotsiou, P., Loupassaki, S. & Calokerinos A.C. (2021). Quantification of Hydrogen Peroxide in Cretan Honey and Correlation with Physicochemical Parameters. *Journal of Analytical Methods in Chemistry (Online)*, Article ID 5554305. <https://doi.org/10.1155/2021/5554305>
27. Bucekova, M., Juricova, V., Monton, E., Martinotti, S., Ranzato, E. & Majtan J. (2018). Microwave processing of honey negatively affects honey antibacterial activity by inactivation of bee-derived glucose oxidase and defensin-1. *Food Chemistry*, 240, 1131–1136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.054>