

Химическая безопасность пищевой продукции

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25009

УДК 543.6 + 638.166

Выявление фальсификаций меда на основе физико-химического анализа

Д. В. Грузнов $^{1 \bowtie}$, О. А. Грузнов 2 , А. В. Лобанов 2,3 , А. Б. Сохликов 1

¹Всероссийский 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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 04.07.2023 г., после доработки: 01.11.2023 г., принята в печать: 01.11.2023 г.

Аннотация – Натуральный пчелиный мед – ценный пищевой продукт, пользующийся большой популярностью во многих странах мира. Однако, высокий спрос на него привел к учащению случаев фальсификаций. В России наиболее распространенными и сложными для выявления представляются два фальсификата – «искусственный мед» и «сахарный мед». В соответствии с требованиями нормативной документации (НД) их определение основывается на физико-химическом анализе, что, к сожалению, не всегда дает возможность получить достоверные результаты. Согласно литературным данным, о качестве меда позволяют также судить такие показатели, как уровень активности каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы, а также концентрация пероксида водорода (H₂O₂). В статье приведены данные по определению возможности выявления указанных фальсификатов на основе оценки физико-химических показателей, рекомендованных НД, и дополнительных критериев, с целью повышения объективности получаемых результатов. Полученные данные сравнивались как с критериями НД, так и с физико-химическими показателями задействованных в экспериментах образцов натурального гречишного меда. Было установлено, что фальсификат «искусственный мед» не соответствовал требованиям НД по всем параметрам кроме содержания влаги. Также, была детектирована низкая ферментативная активность и концентрация H_2O_2 (в 74 раза меньше, чем в натуральном меде). Другой фальсификат – «сахарный мед», в целом, по всем критериям соответствовал НД, поэтому его выявление было более сложным. Активность ферментов хотя и была снижена, но не столь значительно. К наиболее показательным параметрам можно было отнести только низкую концентрацию H_2O_2 (в 7,1 раза меньше, чем в натуральном меде). Кроме того, недостаточное содержание H_2O_2 в фальсификатах обуславливало существенное снижение их антибактериальной активности в отношении Escherichia coli (штамм 1257) и Staphylococcus aureus (штамм 209-Р). Таким образом, концентрация H_2O_2 – важный показатель натуральности меда, его использование может быть целесообразным при подозрении на фальсификацию в качестве дополнительного критерия.

Ключевые слова: фальсификации меда, сахара, ферменты, 5-гидроксиметилфурфураль, пероксид водорода (H_2O_2).

Chemical safety of food products

UDC 543.6 + 638.166

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25009

Detection of honey adulterations based on physicochemical analysis

Dmitry V. Gruznov^{1 \boxtimes}, Olga A. Gruznova², Anton V. Lobanov^{2,3}, and Alexey B. Sokhlikov¹

¹All-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

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

³Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

Received: July 4, 2023; Revised: November 1, 2023; Accepted: November 1, 2023

Abstract – Natural bee honey is a valuable food product, which is very popular in many countries around the world. However, the high demand for it has led to the increase in adulteration cases. In Russia, two adulterations seem to be the most common and difficult to detect - "artificial honey" and "sugar honey". In accordance with the requirements of State Standards, their detection is based on physicochemical analysis, which, unfortunately, doesn't always make it possible to obtain reliable results. According to the literature data, the quality of honey can also be evaluated by such indicators as catalase and D-glucose-1-oxidase activity, as well as the concentration of hydrogen peroxide (H₂O₂). The article presents data on determining the possibility of identifying these adulterations based on the evaluation of physicochemical parameters recommended by State Standards, and additional criteria, in order to increase the objectivity of the obtained results. The obtained data were compared both with State Standards criteria and with physicochemical parameters of natural buckwheat honey samples involved in this experiment. It was found that "artificial honey" didn't meet the requirements of State Standards in all parameters except for moisture content. Also, low enzymatic activity and concentration of H₂O₂ (74 times less than in natural honey) was detected. Another adulteration "sugar honey" according to all criteria met State Standards, so its identification was more difficult. The enzyme activity was slightly reduced. Only a low H₂O₂ concentration could be attributed to the manifesting indicators (7.1 times less than in natural honey). Thus, the obtained data made it possible to conclude that it is expedient to use the measurement of H₂O₂ concentration as the additional parameter in case of suspected honey adulterations. In addition, the insufficient H₂O₂ content in honey adulterations caused the significant decrease in their antibacterial activity against Escherichia coli (strain 1257) and Staphylococcus aureus (strain 209-P). Thus, the H₂O₂ concentration is the important indicator of honey naturalness, its use may be appropriate as the additional criterion in case of falsification suspicion.

Key words: honey adulterations, sugars, enzymes, 5-hydroxymethylfurfural, hydrogen peroxide (H_2O_2) .

ВВЕДЕНИЕ

Натуральный мед — основной продукт пчеловодства, вырабатываемый пчелами из нектара цветков или пади, и обладающий уникальными питательными свойствами, а также биологической активностью [1, 2]. Ценность меда обусловлена входящими в его состав моно-, ди- и трисахаридами, белками, аминокислотами, ферментами, витаминами, кислотами, флавоноидами и другими компонентами [3, 4]. Сладкий вкус позволяет широко использовать его в качестве подсластителя при производстве продуктов питания и лекарственных средств [5]. Поэтому во многих странах мира спрос на мед довольно высок, что делает его, с одной стороны, очень прибыльным экономическим товаром, а с другой, — объектом фальсификации [6].

Под понятием «фальсификация» принято понимать реализацию под видом натурального продукта различных подделок, обладающих не только низкими питательными свойствами, но и содержащих, в ряде случаев, опасные для здоровья потребителя вещества. По данным зарубежных исследователей, наиболее распространенной из незаконных практик является добавление сиропов из кукурузы, клена, риса, винограда, а также инвертного сахара [7–9].

Для качественного и количественного определения примесей сиропов разрабатываются и применяются аналитические методы. Так, J. Cárdenas-Escudero с соавт. сообщали об успешном использовании инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье-спектроскопии) [10]. Г. соавт. проводили выявление фальсификатов c дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [11].определенный интерес представляет импедансная спектроскопия переменного тока, широко используемая для оценки качества пищевых продуктов, включая и мед [12-14]. В последнее время, для детекции различных ксенобиотиков, в том числе и указанных выше примесей, хорошо зарекомендовали себя различные модификации хроматографических и спектральных методов [15–21].

В России, на протяжении многих лет, наиболее распространенными и сложными для выявления представляются следующие фальсификаты:

- «искусственный мед», производимый из подвергнутой ферментативному гидролизу сахарно-медовой смеси;
- «сахарный мед», получаемый подкормкой пчел сахарным сиропом в период медосбора [22–25].

Следует отметить, что по органолептическим показателям (внешний вид, аромат, вкус) данные фальсификаты, как правило, существенно не отличаются от натурального меда. Их определение основывается на физико-химическом анализе в соответствии с требованиями нормативной документации (НД), что, к сожалению, не всегда дает возможность получить достоверные результаты. Однако, согласно литературным данным, о качестве меда позволяют также судить такие показатели, как концентрация пероксида водорода (H_2O_2) и уровень активности ферментов – каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы [24, 26, 27].

Таким образом, целью настоящей работы стало определение возможности выявления фальсификатов по комплексной оценке физико-химических показателей, рекомендованных НД, и указанных выше дополнительных

критериев, что позволило бы, в итоге, повысить объективность получаемых данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования являлись образцы гречишного меда (Fagopyrum esculentum Moench.), отобранные в Воронежской, Курской и Ростовской областях (n=22) в период 2021-2022 гг., а также образцы фальсификатов: «искусственный мед» (n=12) и «сахарный мед» (n=12).

Фальсификат «искусственный мед» получали путем ферментативного гидролиза сахарозы, для чего были взяты сахароза, питьевая вода и натуральный гречишный мед в соотношении 5:2:1 (мас.%), а также уксусная кислота в количестве 0,4 г/кг сахарно-медовой смеси. Полученную смесь выдерживали в термостате при температуре 37 ± 1 °C в течение 1 мес.

Фальсификат «сахарный мед» был получен на экспериментальной пасеке ВНИИВСГЭ — филиала ФГБНУ ФНЦ ВИЭВ РАН в результате подкормки семей пчел сахарным сиропом в концентрации 50% (мас.%) в период медосбора (июль 2022 г.).

Палинологический анализ

Пыльцевой состав образцов меда подтверждали с помощью палинологического анализа в соответствии с действующим ГОСТ 31769-2012. Микроскопию проводили с использованием тринокулярного микроскопа AmScope T390C («AmScope», КНР). Для получения фотографического изображения пыльцы использовали цифровую камеру Levenhuk M1000 PLUS («Levenhuk», США).

Методы исследования образцов меда по физико-химическим показателям

Определение массовой доли воды проводили по ГОСТ 31774-2012, 5-гидроксиметилфурфураля (5-ГМФ) — по ГОСТ 31768-2012, содержания сахаров (глюкозы, фруктозы и сахарозы) — по ГОСТ 32167-2013, свободной кислотности — по ГОСТ 32169-2013, диастазного числа — по ГОСТ 34232-2017.

Определение активности каталазы, D-глюкозо-1-оксидазы и концентрации H_2O_2

Определение активности каталазы выполняли в соответствии с методикой, разработанной А.В. Аганиным [24]. Исследование активности D-глюкозо-1-оксидазы проводили по методу, подробно изложенному в работе I. Flanjak и соавт. [27]. H_2O_2 детектировали с помощью спектрально-иодометрического метода [20].

Бактериальный тест

Антибактериальную активность исследуемых образцов меда определяли, используя метод диффузии в агар с микроорганизмами суточных тест-культур: Escherichia coli (штамм 1257), и Staphylococcus aureus (штамм 209-Р). Из смыва каждой культуры готовили суспензию с количеством микробных клеток

в 1 мл равном 10^4 (количество устанавливалось по стандарту мутности) и высевали ее в предварительно подготовленные стерильные чашки Петри с МПА с лункой в центре (6 чашек на каждую пару микроорганизм-образец меда), в которые помещались образцы натурального и фальсифицированного меда весом 0.1 ± 0.01 г. Посевы инкубировались в течение 24 ч при температуре 37° С. Учет результатов проводился по диаметру зоны задержки роста вокруг образца меда. В качестве контроля использовались чашки Петри, в которые образцы меда не вносились.

Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010. Достоверность различия средних величин устанавливали с помощью t-критерия Стьюдента при уровне значимости р < 0,05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, гречиха посевная ($Fagopyrum\ esculentum\ Moench.$) — широко распространенный медонос России. По некоторым данным, ее медопродуктивность составляет $300-360\ \mathrm{kr/ra}\ [28].$

Согласно ГОСТ 31766-2022 общее количество пыльцевых зерен в гречишном меде должно быть не менее 500, при этом \geq 30% из них должны идентифицироваться как *Fagopyrum esculentum Moench*.

Изученные образцы натурального меда полностью соответствовали указанным требованиям: общее количество зерен составило 610, из них $41\pm3\%$ были определены как пыльцевые зерна гречихи посевной. На рисунке 1 представлено фотографическое изображение пыльцевого зерна гречихи посевной в полярной и экваториальной проекциях при увеличении в 400 раз.

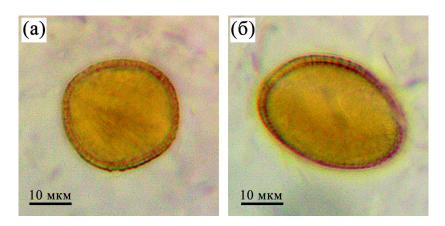


Рис. 1. Фотография пыльцевого зерна гречихи посевной: а - полярная проекция, б - экваториальная проекция (×400).

Fig. 1. Photographic image of buckwheat pollen grain: a – polar view, δ – equatorial view (×400).

Как видно из рисунка, зерно гречихи посевной имеет округлую форму в очертании с полюса, а с экватора — эллиптическую, что соответствует характеристикам, приведенным в палинологических атласах [29, 30]. Следует отметить, что в обоих фальсификатах пыльца также была обнаружена, хотя и в

незначительном количестве: в «искусственном меде» – не более 45-52 зерен, а в «сахарном меде» ее количество не превышало 157 (во всех полях зрения).

При изучении физико-химических показателей образцов натурального и фальсифицированного меда были получены данные, представленные в виде диаграмм на рисунке 2. Образцы натурального гречишного меда по всем физико-химическим параметрам соответствовали требованиям ГОСТ 31766-2022 «Меды монофлорные. Технические условия». Анализ дополнительных показателей продемонстрировал высокий уровень активности ферментов каталазы, D-глюкозо-1-оксидазы и концентрации H_2O_2 .

Фальсификат «искусственный мед» по всем параметрам (кроме массовой доли воды) существенно отличался от натурального меда и по многим соответствовал суммарная критериям НД. Так, массовая редуцирующих сахаров составила, в среднем, 66,8%, что на 1,2% меньше минимального уровня ГОСТ (≥68,0%) и на 20% – чем было детектировано в гречишном меде. Содержание сахарозы на 4,02% превышало максимальный предел, установленный ГОСТ, и на 6,8% – результаты, полученные при анализе образцов натурального меда. В соответствии с требованиями НД, свободная кислотность гречишного меда не должна превышать 40 мэкв/кг. В образцах фальсификата это значение превысило данный норматив, в среднем, на 7,3 мэкв/кг, и на 21 мэкв/кг – результаты исследования гречишного меда. Известно, что гречишный мед характеризуется высоким содержанием диастазы, поэтому ГОСТ 31766-2022 предъявляет довольно высокие требования к этому параметру – не менее 18,0 ед. Готе. Однако, в исследуемом фальсификате было детектировано только 6,7 ед. Готе, что говорит о довольно низком содержании фермента. Активность остальных ферментов также была значительно снижена: каталазы – в 8,2 раза, D-глюкозо-1-оксидазы – в 7,1 раз (по сравнению с образцами гречишного меда). Было установлено, что массовая доля 5-ГМФ превышала предельно допустимую концентрацию (25,0 мг/кг) в 6,2 раза, а аналогичный показатель образцов натурального меда – в 48 раз. Кроме того, значительно изменился и другой показатель – концентрация Н₂О₂: отмечалось ее снижение в 74 раза по сравнению с образцами гречишного меда.

В отличие от «искусственного меда» фальсификат «сахарный мед» по всем критериям соответствовал ГОСТ. Однако, уровень диастазы и содержание сахарозы находились на максимально допустимом пределе, и при этом диастазное число было в 2,2 раза ниже аналогичного показателя натурального меда. Говоря о дополнительных проанализированных показателях, следует отметить, что активность ферментов каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы была ниже, чем в гречишном меде: в 1,4 и 1,2 раза, соответственно. Концентрация H_2O_2 в фальсификате составила, в среднем, 0,21 мг/кг, что в 7,1 раза ниже, чем в образцах натурального меда.

В результате проведенного бактериального теста в отношении грамотрицательных — $E.\ coli\ ($ штамм 1257) и грамположительных — $S.\ aureus\ ($ штамм 209-P) микроорганизмов было установлено значительное снижение ингибирующего действия фальсифицированного меда по сравнению с натуральным (рис. 3).

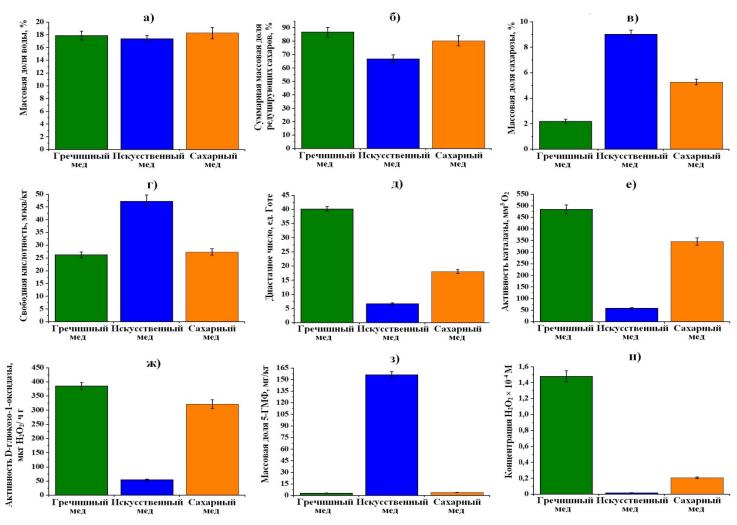


Рис. 2. Физико-химические показатели образцов гречишного меда и фальсификатов: а) массовая доля воды, б) суммарная массовая доля редуцирующих сахаров, в) массовая доля сахарозы, г) свободная кислотность, д) диастазное число, е) активность каталазы, ж) активность D-глюкозо-1-оксидазы, з) массовая доля 5- Γ M Φ , и) концентрация H_2O_2 .

Fig. 2. Physicochemical parameters of buckwheat honey samples and adulterations: a) moisture, δ reducing sugars, β sucrose, γ free acidity, β diastase activity, e) catalase activity, β D-glucose-1-oxidase activity, 3) 5-HMH content, β D-glucose-1-oxidase activity, 3) 5-HMH content, β Concentration.

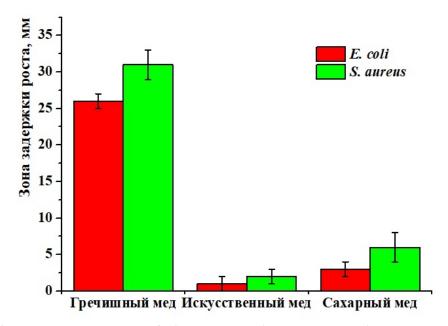


Рис. 3. Ингибирование роста $E.\ coli\ (штамм\ 1257)$ и $S.\ aureus\ (штамм\ 209-Р)$ образцами гречишного и фальсифицированного меда.

Fig. 3. Growth inhibition of *E. coli* (strain 1257) and *S. aureus* (strain 209-P) by buckwheat honey and adulterations samples.

Так, средний диаметр зоны задержки роста $E.\ coli$ и $S.\ aureus$ после инкубирования с образцами гречишного меда составил 26 и 31 мм, с фальсификатом «искусственный мед» — 1 и 2 мм, а с «сахарным медом» — 3 и 6 мм, соответственно. Полученные данные могут объясняться низким уровнем содержания в фальсификатах H_2O_2 , который, как известно, является одним из важнейших факторов антибактериального действия меда [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что оба анализируемых фальсификата, по сравнению с образцами натурального гречишного меда, характеризовались низким содержанием пыльцевых зерен. Поэтому на основании палинологического анализа можно было сделать предварительное заключение о ненатуральности исследуемых образцов. Однако, как ранее было отмечено, для формулирования окончательного решения необходимо проведение физико-химического анализа.

По совокупности полученных данных фальсификат «искусственный мед» не соответствовал ГОСТу почти по всем параметрам, особенно, по таким критериям, как содержание 5-ГМФ, массовая доля сахарозы, свободная кислотность и диастазное число. Кроме того, анализ дополнительных показателей выявил низкую ферментативную активность и концентрацию H_2O_2 .

Выявление другого фальсификата — «сахарный мед» было более сложным, так как, в целом, по всем критериям он соответствовал требованиям НД. Ферментативная активность каталазы и D-глюкозо-1-оксидазы хотя и была снижена, но не столь значительно (менее, чем в 1,5 раза). К наиболее

показательным параметрам можно было отнести только низкую концентрацию ${\rm H_2O_2}.$

Следует также отметить, что недостаточное содержание H_2O_2 в фальсификатах обуславливало существенное снижение их антибактериальной активности, и как следствие, отсутствие биологической ценности.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что концентрация H_2O_2 — важный показатель натуральности меда, его использование может быть целесообразным при подозрении на фальсификацию в качестве дополнительного критерия.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the project "Research on the problems of recycling waste of natural origin for the practical use of the products obtained" (122122600056-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. Корниенко Е.В., Заболотных М.В., Каликин И.Н. (2017). Органолептические и физикохимические показатели меда Омской области. *Вестник Омского ГАУ*, 4(28), 52–157.
- 2. Kumar A., Gill J.P.S., Bedi J.S., Manav M., Ansari M.J., Walia G.S. (2018). Sensorial and physicochemical analysis of Indian honeys for assessment of quality and floral origins. *Food Research International*, *108*, 571–583. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.005.
- 3. Boateng A.A., Sumaila S., Lartey M., Oppong M.B., Opuni K.F.M., Adutwum L.A. (2022). Evaluation of chemometric classification and regression models for the detection of syrup adulteration in honey. *LWT Food Science and Technology*, *163*, 113498. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113498.
- 4. Bettar I., González-Miret M.L., Hernanz D., Marconi A., Heredia F.J., Terrab A. (2019). Characterisation of Moroccan Spurge (Euphorbia) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and colour. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 2052–2060. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.003.
- 5. Ediriweera E.R.H.S.S., Premarathna N.Y.S. (2012). Medicinal and cosmetic uses of Bee's Honey a review. *AYU (An International Quarterly Journal of Research in Ayurveda)*, 33(2), 178–182. https://doi.org/10.4103/0974-8520.105233.
- 6. Soares S., Amaral J.S., Oliveira M.B.P.P., Mafra I. (2017). A comprehensive review on the main honey authentication issues: Production and origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1072–1100. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12278.

- 7. Wu L., Du B., Heyden Y.V., Chen L., Zhao L., Wang M., Xue X. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey a challenge. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013
- 8. Samat S., Enchang F.K., Razak A.A., Hussein F.N., Ismail W.I.W. (2018). Adulterated honey consumption can induce obesity, increase blood glucose level and demonstrate toxicity effects. *Sains Malaysiana*, 47(2) 353–365. https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4702-18.
- 9. Fakhlaei R., Selamat J., Razis A.F.A., Sukor R., Ahmad S., Babadi A.A. Khatib A. (2021). In vivo toxicity evaluation of sugar adulterated heterotrigona itama honey using zebrafish model. *Molecules*, 26, 6222. https://doi.org/10.3390/molecules26206222.
- 10. Cárdenas-Escudero J., Galán-Madruga D., Cáceres J.O. (2023). Rapid, reliable and easy-to-perform *chemometric-less* method for rice syrup adulterated honey detection using FTIR-ATR. *Talanta*, 253, 123961. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961.
- 11. Dranca F., Ropciuc S., Pauliuc D., Oroian M. (2022). Honey adulteration detection based on composition and differential scanning calorimetry (DSC) parameters. *LWT Food Science and Technology*, *168*, 113910. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961.
- 12. Hao Sh., Yuan J., Cui J., Yuan W., Zhang H., Xuan H. (2022). The rapid detection of acacia honey adulteration by alternating current impedance spectroscopy combined with 1H NMR profile. *LWT Food Science and Technology*, *161*, 113377. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113377.
- 13. Grossi M., Ricco B. (2017). Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 6(2), 303–325. https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017
- 14. Zhao X., Zhuang H., Yoon S.C., Dong Y.G., Wang W., Zhao W. (2017). Electrical impedance spectroscopy for quality assessment of meat and fish: A review on basic principles, measurement methods, and recent advances. *Journal of Food Quality*, 2017, 6370739. https://doi.org/10.1155/2017/6370739.
- 15. Mousavi M.M., Nemati M., Nabili A.A.A., Mahmoudpour M., Arefhosseini S. (2016). Application of dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography/mass spectrometry as effective tool for trace analysis of organochlorine pesticide residues in honey samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, *13*, 2211–2218. https://doi.org/10.1007/s13738-016-0939-2.
- 16. de Souza R.R., Fernandes D.D.D., Diniz P.H.G.D. (2021). Honey authentication in terms of its adulteration with sugar syrups using UV-Vis spectroscopy and one-class classifiers. *Food Chem*, 365, 130467. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130467.
- 17. Valinger D., Longin L., Grbes F., Benkovic M., Jurina T., Gajdos J., Tusek A.J. (2021). Detection of honey adulteration-The potential of UV-VIS and NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie-Food Science and Technology*, 145, 111316. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111316.
- 18. 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.
- 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. Грузнова О.А., Лобанов А.В., Сохликов А.Б., Грузнов Д.В. (2022). Определение корреляции между содержанием 5-гидроксиметилфурфурола и пероксида водорода в меде. *Химическая безопасность*, 6(2), 215–226. https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23014.
- 21. Лаврухина О.И., Амелин В.Г., Киш Л.К., Третьяков А.В., Лаврухин Д.К. (2022). Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и

- пищевых продуктах. Обзор. *Химическая безопасность*, *6*(2), 81–116. https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006.
- 22. Генсицкий И.П. (1968). О ферментативном гидролизе сахарозы в пчелином меде. Вопросы питания, 3, 90–91.
- 23. Заикина В.И. (2012). Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации. М.: Издательский дом «Дашков и K^{o} ».
- 24. Аганин А.В. (1985). *Мед и его исследование*. Саратов: «Издательство Саратовского университета».
- 25. Чепурной И.П. (2002). Экспертиза качества меда. М.: Изд. дом «Дашков и К°».
- 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, 2021, 5554305. https://doi.org/10.1155/2021/5554305.
- 27. Flanjak I., Strelec I., Kenjerić D., Primorac L. (2016). Croatian produced unifloral honey characterized according to the protein and proline content and enzyme activities. *Journal of Apicultural Science*, 60(1), 39–48. https://doi.org/10.1515/jas-2016-0005.
- 28. Наумкин В.П. (2002). Пчелы на гречихе. *Пчеловодство*, *5*, 20–21.
- 29. Бурмистров А.Н., Никитина В.А. (1990). *Медоносные растения и их пыльца*. М.: «Росагропромиздат».
- 30. Карпович И.В., Дребезгина Е.С., Еловикова Е.А., Леготкина Г.И., Зубова Е.Н., Кузяев Р.З., Хисматуллин Р.Г. (2015). *Атлас пыльцевых зерен*. Екатеринбург: «Уральский рабочий».
- 31. Kwakman P.H.S., te Velde A.A., de Boer L., Vandenbroucke-Grauls C.M.J.E., Zaat S.A.J. (2011). Two Major Medicinal Honeys Have Different Mechanisms of Bactericidal Activity. *PLoS ONE*, *6*(3), 17709. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017709.

References:

- 1. Kornienko, E.V., Zabolotnykh, M.V., & Kalikin, I.N. (2017). Organoleptic and physicochemical indicators of honey in the Omsk region. Vestnik Omskogo GAU = Bulletin of the Omsk State Agrarian University, 4(28), 52–157 (in Russ).
- 2. Kumar, A., Gill, J.P.S., Bedi, J.S., Manav, M., Ansari, M.J., & Walia G.S. (2018). Sensorial and physicochemical analysis of Indian honeys for assessment of quality and floral origins. *Food Research International*, 108, 571–583. https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2018.04.005.
- 3. Boateng, A.A., Sumaila, S., Lartey, M., Oppong, M.B., Opuni, K.F.M., & Adutwum, L.A. (2022). Evaluation of chemometric classification and regression models for the detection of syrup adulteration in honey. *LWT Food Science and Technology*, *163*, 113498. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113498.
- 4. Bettar, I., González-Miret, M.L., Hernanz, D., Marconi, A., Heredia, F.J., & Terrab, A. (2019). Characterisation of Moroccan Spurge (Euphorbia) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and colour. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 2052–2060. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.003.
- 5. Ediriweera, E.R.H.S.S., & Premarathna, N.Y.S. (2012). Medicinal and cosmetic uses of Bee's Honey a review. *AYU* (An International Quarterly Journal of Research in Ayurveda), 33(2), 178–182. https://doi.org/10.4103/0974-8520.105233.
- 6. Soares, S., Amaral, J.S., Oliveira, M.B.P.P., & Mafra, I. (2017). A comprehensive review on the main honey authentication issues: Production and origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1072–1100. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12278.
- 7. Wu, L., Du, B., Heyden, Y.V., Chen, L., Zhao, L., Wang, M., & Xue, X. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey a challenge. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013.

- 8. Samat, S., Enchang, F.K., Razak, A.A., Hussein, F.N., & Ismail W.I.W. (2018). Adulterated honey consumption can induce obesity, increase blood glucose level and demonstrate toxicity effects. *Sains Malaysiana*, 47(2) 353–365. https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4702-18.
- 9. Fakhlaei, R., Selamat, J., Razis, A.F.A., Sukor, R., Ahmad, S., Babadi, A.A. & Khatib, A. (2021). In vivo toxicity evaluation of sugar adulterated heterotrigona itama honey using zebrafish model. Molecules, 26, 6222. https://doi.org/10.3390/molecules26206222.
- Cárdenas-Escudero, J., Galán-Madruga, D., & Cáceres, J.O. (2023). Rapid, reliable and easy-to-perform *chemometric-less* method for rice syrup adulterated honey detection using FTIR-ATR. *Talanta*, 253, 123961. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961.
- 11. Dranca, F., Ropciuc, S., Pauliuc, D., & Oroian, M. (2022). Honey adulteration detection based on composition and differential scanning calorimetry (DSC) parameters. *LWT Food Science and Technology*, *168*, 113910. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123961.
- 12. Hao, Sh., Yuan, J., Cui, J., Yuan, W., Zhang, H., & Xuan, H. (2022). The rapid detection of acacia honey adulteration by alternating current impedance spectroscopy combined with 1H NMR profile. *LWT Food Science and Technology*, *161*, 113377. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113377
- 13. Grossi, M., & Ricco, B. (2017). Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 6(2), 303–325. https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017.
- 14. Zhao, X., Zhuang, H., Yoon, S.C., Dong, Y.G., Wang, W., & Zhao, W. (2017). Electrical impedance spectroscopy for quality assessment of meat and fish: A review on basic principles, measurement methods, and recent advances. *Journal of Food Quality*, 2017, 6370739. https://doi.org/10.1155/2017/6370739.
- 15. Mousavi, M.M., Nemati, M., Nabili, A.A.A., Mahmoudpour, M., & Arefhosseini, S. (2016). Application of dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography/mass spectrometry as effective tool for trace analysis of organochlorine pesticide residues in honey samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13, 2211–2218. https://doi.org/10.1007/s13738-016-0939-2.
- 16. de Souza, R.R., Fernandes, D.D.D., & Diniz, P.H.G.D. (2021). Honey authentication in terms of its adulteration with sugar syrups using UV-Vis spectroscopy and one-class classifiers. *Food Chem*, *365*, 130467. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130467.
- 17. Valinger, D., Longin, L., Grbes, F., Benkovic, M., Jurina, T., Gajdos, J., & Tusek, A.J. (2021). Detection of honey adulteration-The potential of UV-VIS and NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 145, 111316. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111316.
- 18. Reshetnikova, I.O., Metlitsckih, S.V., Steklenev, a 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.
- 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. Gruznova, O.A., Lobanov, A.V., Sokhlikov, A.B., & Gruznov, D.V. (2022). Determination of the correlation between 5-hydroxymethylfurfural content and hydrogen peroxide in honey. *Khimicheskaya bezopasnost'* = *Chemical Safety Sciences*, *6*(2), 215–226 (in Russ). https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23014.
- 21. Lavrukhina, O.I., Amelin, V.G., Kish, L.K., Tretyakov, A.V., & Lavrukhin, D.K. (2022). Determination of residual amounts of pesticides in environmental objects and food products. Review. *Khimicheskaya bezopasnost'* = *Chemical Safety Sciences*, 6(2), 81–116 (in Russ). https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23006.

- 22. Gensitsky, I.P. (1968). On the enzymatic hydrolysis of sucrose in bee honey. *Voprosy pitaniya* = *Nutrition Matters*, 3, 90–91 (in Russ).
- 23. Zaikina, V.I. (2012). *Examination of honey and ways to detect its falsification*. M.: Publishing house "Dashkov and Co" (in Russ).
- 24. Aganin, A.V. (1985). *Honey and its research*. Saratov: "Publishing house of the Saratov University" (in Russ).
- 25. Chepurnoy, I.P. (2002). *Examination of the honey quality*. M.: Publishing house "Dashkov and Co" (in Russ).
- 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*, 2021, 5554305. https://doi.org/10.1155/2021/5554305.
- 27. Flanjak, I., Strelec, I., Kenjerić, D., & Primorac, L. (2016). Croatian produced unifloral honey characterized according to the protein and proline content and enzyme activities. *Journal of Apicultural Science*, 60(1), 39–48. https://doi.org/10.1515/jas-2016-0005.
- 28. Naumkin, V.P. (2002). Bees on buckwheat. Beekeeping, 5, 20–21 (in Russ).
- 29. Burmistrov, A.N., & Nikitina, V.A. (1990). *Honey plants and their pollen*. M.: "Rosagropromizdat" (in Russ).
- 30. Karpovich, I.V., Drebezgina, E.S., Elovikova, E.A., Legotkina, G.I., Zubova, E.N., Kuzyaev, R.Z., & Khismatullin, R.G. (2015). Pollen Atlas. Yekaterinburg: "Ural worker" (in Russ).
- 31. Kwakman, P.H.S., te Velde, A.A., de Boer, L., Vandenbroucke-Grauls, C.M.J.E., & Zaat, S.A.J. (2011). Two Major Medicinal Honeys Have Different Mechanisms of Bactericidal Activity. *PLoS ONE*, 6(3), 17709. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017709.