

DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-2-211-223>

Поступила: 05.04.2023

Поступила после рецензирования: 06.06.2023

Принята в печать: 14.06.2023

© Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И., Свиридов Д. А., Ганин М. Ю., 2023



<https://www.fsjour.com/jour>

Обзорная статья

Open access

# ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И., Свиридов Д. А.\*, Ганин М. Ю.

Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной  
и винодельческой промышленности, Москва, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

мед, изотопная масс-спектрометрия, современные методы исследования, место происхождения, ботаническое происхождение, фальсификация

## АННОТАЦИЯ

Пчелиный мед — ценный натуральный продукт, который обладает питательными веществами, полезными свойствами и широко применяется среди населения. Ввиду своей высокой стоимости натуральный мед часто становится объектом фальсификации. Подлинность меда является гарантией его качества и безопасности, а также обеспечивает здоровую рыночную конкуренцию. В связи с этим проблема идентификации меда стоит достаточно остро во всех странах с развитым пчеловодством. В статье приведен обзор отечественных и зарубежных литературных источников, включая нормативные документы, регулирующие статус меда как продукта с контролируемым местом происхождения. На основе анализа научной литературы выделены наиболее значимые работы, направленные на подтверждение подлинности меда. Они были проведены учеными из разных стран: Европейского Союза, Китая, Бразилии, США, Мексики, Индии и других. Исследования показали, что наиболее эффективными методами для обнаружения фальсификации меда путем внесения экзогенных сахаров и использования сиропов для подкормки пчел являются хроматографические методы и методы изотопной масс-спектрометрии. Определение подлинности меда по ботаническому и географическому происхождению, как правило, проводится по принципу метода «отпечатков пальцев». Процесс осуществляется путем сбора значений ряда показателей и их обработки с использованием инструментальных методов анализа. Для формирования базы данных, помимо указанных выше методов, широкое распространение получили методы ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ПШР, ИСП-МС и некоторые другие. При определении подлинности меда по ботаническому и географическому происхождению также необходимо учитывать специфические особенности местных медоносов, вида пчел, почвы и климатических условий. Таким образом, индивидуальный комплексный подход к идентификации меда с использованием инструментальных методов анализа и статистической обработки результатов, позволяющей выявить взаимосвязи между полученными значениями и оценить вклад каждого из них в математическую модель, станет мощным инструментом для определения его подлинности, а также для выявления его ботанического и географического происхождения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Статья подготовлена в рамках выполнения исследований по государственному заданию № FGUS-2022–0004 Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова Российской академии наук.

Received 05.04.2023

Accepted in revised 06.06.2023

Accepted for publication 14.06.2023

© Panasyuk A. L., Kuzmina E. I., Sviridov D. A., Ganin M. Yu., 2023

Available online at <https://www.fsjour.com/jour>

Review article

Open access

# INDIVIDUAL INTEGRATED APPROACH TO HONEY IDENTIFICATION BY MEANS OF THE INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS

Alexander L. Panasyuk, Elena I. Kuzmina, Dmitriy A. Sviridov,\* Mikhail Yu. Ganin,

All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry, Moscow, Russia

## KEY WORDS:

honey, isotope mass spectrometry, modern research methods, designation of origin, botanical origin, falsification

## ABSTRACT

Bee honey is a valuable highly nutritive natural product; it is widely consumed among the population. Due to its high cost the natural honey often becomes the object of adulteration. The authenticity of honey is the most important criterion of quality, as on the one hand it ensures the biosecurity of honey, and provides the healthy market competition on the other hand. In this regard, the issue of honey identification is quite acute in all countries with developed beekeeping culture. The authors provide an overview of domestic and foreign regulatory documents regarding the authenticity of honey, as well as its status as a product with a controlled designation of origin. Based on the analysis of scientific literature, the most significant studies aimed to a method of honey authenticity confirmation were selected and brought out. These studies were carried out in the countries of the European Union, China, Brazil, the USA, Mexico and other countries. These studies showed that chromatographic methods and the method of isotope mass spectrometry are the most effective for detection of added sugars in honey, as well as for revealing the fact of feeding bees with various syrups. The authenticity of the botanical and geographical point of honey origin is usually determined by the principle of “fingerprints”. The principle involves

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И., Свиридов Д. А., Ганин М. Ю., (2023). Индивидуальный комплексный подход к идентификации меда с использованием инструментальных методов анализа. *Пищевые системы*, 6(2), 211-223. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-2-211-223>

FOR CITATION: Panasyuk, A. L., Sviridov, D. A., Kuzmina, E.I., Ganin, M. Yu., (2023). Individual integrated approach to honey identification by means of the instrumental methods of analysis. *Food Systems*, 6(2), 211-223. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-2-211-223>

collecting the values of an array of indicators and processing them by means of statistical analysis methods. To form a database, in addition to the above methods, methods of NMR spectroscopy, IR spectroscopy, PCR, ICP-MS and some others have become widely used. When determining the authenticity of the botanical and geographical origin of honey, it is also necessary to consider the specific features of local melliferous plants, bee species, soil composition and climatic conditions. Thus, an individual yet integrated approach to the identification of honey by means of the instrumental methods of analysis and statistical processing of results will become a powerful and reliable tool in determining its authenticity, including its botanical and geographical origin.

FUNDING: The article was published as part of the research topic № FGUS-2022–0004 of the state assignment of the V. M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS.

## 1. Введение

Россия является страной традиционного пчеловодства и входит в пятерку стран, в которых развита эта отрасль, несмотря на наличие неблагоприятных условий для ведения сельского хозяйства на территориях РФ. Пчелы — неотъемлемая часть агробиоценозов, а пчеловодство — важная отрасль агропромышленного комплекса. Мед, маточное молочко, пыльца, перга, прополис, пчелиный яд и воск — ценные продукты, получаемые в результате переработки пчелами нектара растений, а также выделений насекомых, живущих на растениях и питающихся их соком. В России, кроме меда и воска, за сезон можно получать от одной пчелиной семьи 3–5 кг перги, 50 г прополиса, 300–500 г маточного молочка, 4–6 г пчелиного яда. Пчелиный мед — ценный натуральный продукт, обладающий питательными и лечебными свойствами. Он занимает большую часть ассортимента продуктов пчеловодства на продовольственном рынке и пользуется широким спросом среди населения [1–4]. Ежегодно в мире производится 1,2 млн тонн меда, однако даже этого количества недостаточно, чтобы удовлетворить спрос на рынке [5].

Необходимо отметить, что мед предназначен не только для потребления в свежем виде: он также является сырьем для получения различных видов безалкогольных и алкогольных напитков, включая сбитни, медовухи, медовые напитки. Соответственно, в случае использования изготовителем поддельного меда в их производстве потребитель получает фальсифицированный конечный продукт. Таким образом, проведение исследований, направленных на выявление критериальных параметров, позволяющих подтвердить подлинность меда и продуктов на его основе, является особо важным в рамках обеспечения населения продуктами питания надлежащего качества, а также защиты интересов добросовестных производителей продукции пчеловодства.

Цель данного обзора заключалась в обобщении и систематизации результатов опубликованных научных исследований, направленных на изучение физико-химического состава меда, и способов его идентификации, включая установление подлинности ботанического и географического происхождения.

## 2. Материалы и методы

Материалами для исследования послужили научные и аналитические данные, нормативная документация, опубликованные в отечественных и зарубежных источниках. Основным источником информации, являлись следующие наукометрические системы: Web of Science, Scopus, PubMed, Google Scholar, РИНЦ. Поиск был проведен по ключевым словам на русском и английском языках. При формировании списка публикаций для обзора были исключены учебники, учебные пособия, тезисы докладов и материалов конференций. Решение о включении материалов в обзор принималось с учетом следующих критериев: научная значимость результатов исследований, год публикации, категория и показатель цитируемости журнала.

## 3. Основная часть

### 3.1. Физико-химический состав меда

Химический состав меда непостоянен и зависит от вида медоносных растений, от региона их произрастания, времени сбора, зрелости меда, породы пчел, погодных и климатических условий и от других факторов. Однако некоторые особенности состава меда являются характерными и типичными. Состав меда весьма сложный, в нем содержится порядка трехсот различных компонентов, около ста из которых являются постоянными и имеются в каждом натуральном образце.

Основные компоненты меда — углеводы, составляющие 95–99% сухого вещества. Наибольшее количество углеводов представлено моносахаридами — глюкозой и фруктозой, процентное соотношение которых, по разным оценкам, составляет соответственно 18–32% и 37–42% [1]. В некоторых случаях содержание глюкозы и фруктозы может составлять в созревшем меде до 90% от суммы всех сахаров. Доля каждого вида сахара зависит от активности ферментов, от состава и происхождения сырья, из которого производится мед, а также от зрелости меда. Мальтоза синтезируется в процессе созревания меда, и ее количество может достигать 6–9%. Сахароза гидролизруется под действием ферментов, и после созревания меда ее содержание колеблется от 0 до 1–1,5%, в падевом — до 3%. В незрелых медах уровень сахарозы может достигать 13–15%. Также высокое содержание сахарозы установлено для меда при обильных сборах нектара с некоторых видов медоносов, в частности с липы мелколистной, в нектаре которой преобладает данный сахар. Хранившийся мед обычно содержит меньше сахарозы, чем свежееоткаченный [6].

В меде установлено наличие ряда различных ферментов: инвертазы, диастазы, каталазы, фосфатазы (кислой и щелочной), глюкооксидазы, полифенолоксидазы, пероксидазы, эстеразы, группы протеолитических энзимов и некоторых других. Ферменты содержатся в составе меда в малых количествах, однако они активно действуют на белки, жиры и промежуточные вещества, образующие при их разложении в клетках живого организма. Комплекс ферментов создает условия, при которых все вещества меда могут быть расщеплены и использованы для питания пчел. Все составные части меда полностью усваиваются зимующей пчелой без какого-либо участия ее собственных пищеварительных ферментов. По этой причине мед является диетическим и лечебным продуктом.

В натуральном меде содержится около 1% азотистых веществ. Они попадают в мед из растений вместе с нектаром, пыльцой, а также из организма пчел. Белковые соединения находятся в меде в коллоидном состоянии, они представлены в виде ферментов и гормонов. Также в меде присутствуют такие свободные аминокислоты, как треонин, пролин, фенилаланин, метионин, глютаминовая кислота, лизин и другие. Эти соединения содержатся в составе меда в малых количествах, в связи с чем не могут обеспечить высокую пищевую ценность продукта. Однако они выступают в качестве важных биологических катализаторов биохимических процессов.

Состав микроэлементов меда зависит от его ботанического происхождения и почвенных условий произрастания медоносов [7]. Большинство авторов придерживаются мнения о том, что темный мед содержит большее количество минеральных веществ, чем светлый. В полифлорном меде состав элементов разнообразнее, чем в монофлорном. Зольные элементы входят в состав многих ферментов и поэтому играют важную роль в биохимических процессах, происходящих в растениях, нектаре, меде [8].

В составе меда обнаружены витамины B1, B2, B3, B5, B6, B9, C, K, биотин, каротин и некоторые другие. Мед содержит около 0,3% органических кислот (яблочная, муравьиная, уксусная, молочная, янтарная, лимонная, глюконовая и др.) и около 0,03% неорганических кислот (фосфорная и соляная), находящихся в свободном и связанном состоянии [9].

Летучие соединения меда относятся к 7 основным группам: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, спирты, сложные эфиры, углеводороды и циклические соединения. Ряд летучих соединений в меде, которые обуславливают его характерные сенсорные свойства, синтезируются в процессе его приготовления (например, норизопреноиды). Некоторые альдегиды и спирты могут быть следствием микробиологической активности, воздействия тепла и старения меда. Для меда из определенных видов медоноса можно выделить типичные летучие компоненты, такие соединения могут выступать в качестве маркеров соответствующего вида меда. Некоторые летучие соединения могут быть использованы в качестве маркеров при классификации образцов меда в зависимости от его географического происхождения [10].

Фенольный комплекс меда представлен в основном флавоноидами и фенольными кислотами и включает в себя ванильную кислоту, кофейную кислоту, сиригинговую кислоту, п-кумаровую кислоту, феруловую кислоту, кверцетин, кемпферол, мирицетин, пинобанксин, пиноцембрин, хризин, эллаговую кислоту, галангин, галловую кислоту, гесперетин, бензойную кислоту и другие соединения [1]. Фенольные вещества, содержащиеся в меде, обеспечивают продукту антиоксидантное, антимикробное, противовоспалительное, антиатерогенное, антитромботическое, иммуномодулирующее и обезболивающее действие.

Также среди биологически активных веществ, содержащихся в меде, присутствуют фитонциды — соединения, вырабатываемые растениями и обладающие свойством подавлять рост и развитие микроорганизмов. Исследования выявили наличие противомикробной активности меда против 60 штаммов бактерий, включая аэробные и анаэробные. В мед фитонциды попадают с нектаром и пыльцой медоносов. Химический состав фитонцидов, их свойства и бактерицидное действие зависят от ботанического состава медоносов. Наибольшей бактерицидностью из цветочных медов обладает каштановый мед, наименьшей — липовый и вересковый. Почти не оказывает бактерицидного действия мед из одуванчика и белого клевера [11].

Авторы выделяют следующие полезные свойства натурального меда:

- оказывает общеукрепляющее действие, снижая чувство усталости, повышая устойчивость к болезням;
- укрепляет мышечную и нервную систему;
- способствует повышению уровня гемоглобина;
- улучшает ферментативную деятельность, секреторную и моторную функции желудочно-кишечного тракта;
- обладает регенеративными свойствами;
- оказывает болеутоляющее действие (уменьшает возбудимость рецепторного аппарата периферической нервной системы и кожи) [12].

Отмечено применение меда в таких областях медицины, как хирургия (использование для лечения стойко незаживающих ран) и диетология; также мед может быть показан при реабилитации пациента в послеоперационный период в качестве продукта питания. Мед не рекомендуется употреблять людям с аллергическими дерматитами и пищевыми режимами с ограничением потребления углеводов, а также при индивидуальной непереносимости и в некоторых других случаях [13].

### 3.2. Классификация меда

В процессе производства меда могут участвовать самые разнообразные виды растений. Натуральный пчелиный мед по ботаническому происхождению подразделяют на цветочный, падевый и смешанный (естественная смесь цветочного и падевого меда).

Падевый мед получают из выделений вегетативных частей растений или экскрементов насекомых, сосущих растения.

Цветочный мед образуется в результате сбора и переработки пчелами нектара цветов. Он может быть монофлорным, то есть состоящим из нектара одного (или преимущественно одного) растения, и полифлорным (сборным) — полученным из нектара нескольких растений.

Из-за того, что медоносные пчелы собирают нектар или медвяную росу из нескольких ботанических источников в зоне кормления улья, абсолютно чистый одноцветный мед встречается очень редко. Обычно мед классифицируется как монофлорный, когда по крайней мере 45% пыльцевых зерен принадлежат одному виду растений. Однако есть некоторые исключения, а именно: мёды, в которых недостаточно пыльцевых зерен (например, лавандовый — для признания его монофлорным медом требуется только 15% пыльцевых зерен); мёды, в которых чрезмерно представлены пыльцевые зерна (такие, как эвкалиптовые и каштановые, которые могут демонстрировать содержание пыльцы от 70% до 90%) [14]. Полифлорный мед состоит из пыльцевых зерен нескольких видов растений, ни один из которых не считается преобладающим. Из-за особого вкуса и аромата монофлорный мед является более востребованным в рыночных условиях. Потребители проявляют повышенный интерес к таким медам, как липовый, гречишный, белоакациевый, донниковый, подсолнечниковый и др. По этой причине цена на натуральный мед в значительной степени зависит от его ботанического источника. В среднем потребитель оценивает монофлорный мед в 1,5–2 раза дороже, чем полифлорный.

### 3.3. Идентификационные показатели подлинности меда

Натуральный мед часто подвергается фальсификации ввиду его высокой стоимости и высокого спроса на этот продукт среди всех слоев населения. В связи с этим достаточно остро стоит вопрос о способах его идентификации. Подлинность меда, с одной стороны, является показателем его безопасности и качества, а с другой — выступает критерием обеспечения здоровой рыночной конкуренции.

На сегодняшний день выделяют следующие основные виды фальсификации натурального меда:

- внесение различных сахаросодержащих веществ, в том числе сахарного сиропа, патоки, крахмала непосредственно в продукт;
- откачка незрелого меда из сот до их запечатывания пчелой. У незрелого меда не закончены процессы ферментации, медовый вкус и аромат еще не успели «вызреть». Такой продукт плохо хранится, часто бродит, расслаивается или пенится;

- подкормка пчел сахаросодержащими веществами. «Сахарный мед» не обладает должными органолептическими и функциональными свойствами, присущими натуральному меду;
- нагревание меда. Спрос покупателя на жидкий мед выше, чем на кристаллизованный. При нагревании кристаллизованный мед становится жидким, теряя при этом многие полезные свойства;
- неверное указание ботанического или географического происхождения меда.

Сравнительный состав натурального цветочного и падевого меда, а также меда, полученного в результате подкормки пчел сахарным сиропом, представлен в Таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный состав натурального и фальсифицированного меда [15]

Table 1. Comparative composition of the natural and adulterated honey [15]

Показатели	Цветочный мед	Падевый мед	Сахарный мед
Вода, %	14,8–23,6	14,0–22,0	14,0–21,0
Фруктоза, %	38,0–42,9	33,2–78,0	55,4–74,6
Глюкоза, %	28,7–39,0	29,5–34,9	–
Сахароза, %	0,0–4,7	0,0–15,0	1,3–20,1
Редуцирующие дисахариды, %	2,2–6,8	1,0–16,0	–
Высшие сахара, %	0,1–7,9	0,3–19,0	–
Белки, %	0,04–0,9	0,08–0,2	–
Азотистые небелковые вещества, %	0,2–0,4	0,4–0,6	–
Минеральные вещества, %	0,03–0,2	0,2–1,5	0,04–0,22
Общая кислотность, мг-экв./кг	7,8–49,6	8,0–80,0	7,2–21,2
Диастазное число, ед. Готе	1,0–50,0	6,7–48,0	2,0–14,3

Во многих работах авторы отмечают несоответствие значений ряда физико-химических показателей для натурального меда и для фальсификата. На сегодняшний день, согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 19792–2017<sup>1</sup>, в меде контролируются следующие показатели:

- органолептические характеристики;
- массовая доля воды;
- диастазное число;
- электропроводность;
- массовая доля редуцирующих сахаров;
- общая массовая доля глюкозы и фруктозы;
- массовая доля ГМФ (гидроксиметилфурфурала);
- массовая доля пролина.

Самый простой способ оценки качества меда — *органолептический*, но, к сожалению, он недостаточно надежен, так как базируется на оценке качества меда с помощью органов чувств. Именно органолептическим методом определяют внешний вид, признаки брожения, аромат, вкус меда, чистоту и характер кристаллизации. Цвет меда зависит в первую очередь от растений, с которых он собран, и от времени сбора. На аромат меда влияют особенности медоноса, а также срок и условия хранения продукта. Мед может иметь различный вкус в зависимости от того, какие сахара, ферменты, кислоты, эфиры и другие компоненты входят в его состав. Такие процедуры, как подкармливание пчел сахарным сиропом, добавление в мед сахаросодержащих веществ негативно сказываются на его органолептических характеристиках.

*Содержание воды* в меде характеризует его зрелость и определяет пригодность для длительного хранения. Зрелый мед со временем кристаллизуется в однородную

массу, может длительное время храниться без потери природных достоинств. Незрелый мед быстро подвергается сбраживанию. Влажность меда зависит от климатических условий в сезон медосбора, от соотношения сахаров (чем больше фруктозы, тем выше влажность) и от условий хранения. Благодаря значительной разнице в плотности меда и воды, мед обладает способностью расслаиваться. Это свойство используют для отделения меда с повышенной влажностью в медоотстойниках, а также учитывают при отборе проб для определения содержания воды. Предельно допустимая действующими стандартами влажность меда — 20%. Повышенное содержание влаги может свидетельствовать о неправильном хранении, добавлении в продукт воды или сахарного сиропа.

*Диастаза* (фермент) присутствует в натуральном меде и отсутствует в сахарном сиропе. Она поступает в мед из нектара цветов и частично с секретами слюнных желез пчел. Диастазное число характеризует активность амилолитических ферментов меда [16].

Мед содержит минеральные вещества и кислоты, которые выступают в качестве электролитов, проводящих электрический ток. Чем больше их содержание, тем выше *электропроводность*. Этот показатель (электропроводность) для меда был включен в новые международные стандарты, в том числе Европейского союза, а также в Кодекс Алиментариус, и заменил определение массовой концентрации золы.

Композиция *сахаров* в меде является важным показателем, особенно при классификации монофлорных медов. Так, суммарная доля фруктозы и глюкозы для цветочного меда должна составлять не менее 60%, а массовая доля редуцирующих сахаров — не менее 65%.

*Гидроксиметилфурфураль* — гетероциклический альдегид, который образуется из углеводов меда при длительном хранении и нагревании. Повышенное содержание этого соединения указывает на низкое качество меда.

*Пролин* является наиболее распространенной аминокислотой, присутствующей в меде. Он синтезируется во время переработки нектара в мед и выступает в качестве индикатора зрелости продукта [17].

#### 3.4. Инструментальные методы анализа

Инструментальные методы анализа получили широкое распространение при идентификации меда.

*ВЭЖХ* является одним из наиболее часто используемых аналитических методов для определения фенольных компонентов и аминокислот в меде, которые могут применяться для оценки подлинности и качества продукта. Аминокислотный профиль может выступать в качестве одного из критериев оценки подлинности меда и как показатель для определения его ботанического и географического происхождения.

*ГХ/ГХ-МС* — это метод, используемый для анализа летучих органических компонентов, остатков пестицидов в меде. Многочисленные соединения, принадлежащие к разным химическим группам, были идентифицированы как летучие вещества меда с помощью ГХ-МС. Летучие соединения могут образовываться из растений или источников нектара в связи с трансформацией нативных веществ в процессе метаболизма пчел, а также в результате нагревания, неправильного хранения, микробиальной порчи [18,19].

*Капиллярная ГХ* может быть использована для анализа углеводного состава меда. Качественное и количественное содержание некоторых углеводов (например, присутствие мальтозы и изомальтозы) может свидетельствовать о наличии экзогенных сахаров в меде.

<sup>1</sup> ГОСТ 19792–2017 «Мед натуральный. Технические условия» Москва: Стандартинформ, 2017. — 16 с.

ВЭТСХ, ТСХ — методы, предназначенные для разделения и идентификации соединений в смесях, которые стали применяться для идентификации меда сравнительно недавно. Основные преимущества ВЭТСХ перед ГХ и ВЭЖХ заключаются в высокой скорости проведения анализа и его финансовой доступности. Благодаря возможности одновременного исследования нескольких образцов на одной пластине для ТСХ и полной автоматизации процесса, стоимость анализа снижается.

Анализ меда с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) позволяет выявить его элементный профиль, включающий в себя содержание макро-, микроэлементов и редкоземельных металлов. Полученные данные позволяют сделать вывод о ботаническом и географическом происхождении продукта.

Спектроскопические методы являются быстрыми и не требуют сложной пробоподготовки. Спектроскопия с преобразованием Фурье в среднем ИК-диапазоне с ослабленным полным коэффициентом отражения — хорошо зарекомендовавшие себя методы определения различных параметров пищевых продуктов. Для меда наиболее информативный диапазон исследования составляет 4000–400 см<sup>-1</sup>. На основе таких данных возможна идентификация его ботанического и географического происхождения [20].

Флуоресцентная спектрофотометрия основана на вторичном спектральном свечении объектов, предварительно облученных электромагнитным излучением. Мед, как и многие другие пищевые матрицы, содержит несколько флуорофоров: аминокислоты, в том числе триптофан, тирозин и фенилаланин (спектры излучения возникают в диапазоне от 280 до 480 нм после возбуждения на 250 нм); полифенолы (250–280 нм); витамины (например, рибофлавин со спектрами излучения от 400 до 640 нм после возбуждения при 380 нм). В связи с этим характеристики спектров флуоресценции различных образцов меда могут быть использованы в качестве критериальных параметров его подлинности.

Среди аналитических методов, используемых для идентификации пищевых продуктов, в том числе меда, метод ЯМР получил широкое распространение ввиду его высокой чувствительности и воспроизводимости результатов. Основное преимущество перед другими методами заключается в обеспечении надежного связывания сигналов с конкретными молекулярными маркерами. Широко применяется для аутентификации меда и выявления параметров, формирующихся в процессе нагревания меда (например, для определения соотношения  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм глюкозы). Метод ЯМР также может быть использован для выявления внесенных в состав продукта сахаросодержащих веществ, произведенных из С3 типа растений. При этом стоит отметить, что определение внесенных сахаров указанным методом возможно при их концентрации 20% и более. Недостатком данного способа

является высокая стоимость аналитического оборудования, а также техническая сложность проведения пробоподготовки при выполнении анализа.

Электрохимические методы так же просты, быстро-выполнимы и экономически доступны, как и некоторые из вышеперечисленных способов. Они используются для идентификации меда и позволяют получить важную информацию об окислительно-восстановительных свойствах его компонентов.

Капиллярный электрофорез является распространенным электроаналитическим методом для разделения и идентификации фенольных соединений, углеводов, аминокислот, органических кислот и катионов в меде. Высокая скорость, разрешение, простота, низкие эксплуатационные расходы и короткое время анализа делают капиллярный электрофорез альтернативой ВЭЖХ для анализа различных целевых соединений в меде. Также применение методов масс-спектрометрии в сочетании с капиллярным электрофорезом обеспечивает высокий уровень чувствительности и селективности.

Среди инструментальных методов анализа, используемых для идентификации меда, отдельно стоит рассмотреть метод изотопной масс-спектрометрии. Изотопная масс-спектрометрия (IRMS) является мощным инструментом при установлении подлинности пищевых продуктов [21,22]. Этот метод часто бывает незаменимым в случаях, когда физико-химические свойства фальсификата оказываются идентичными оригинальному продукту. Значения отношений изотопов биофильных элементов соединений, входящих в состав меда, отражают особенности изотопных характеристик медоносных растений, которые относятся к растениям с С3 типом фотосинтеза. С3-путь фиксации диоксида углерода характерен для растений, в которых ассимиляция CO<sub>2</sub> протекает по циклу Кальвина. С3-путь фиксации атмосферного диоксида углерода является основным для высших растений (например, для цитрусовых деревьев, ягод, яблочных и грушевых деревьев и др.). 85% всех растений относятся к С3-типу. При этом некоторые виды растений ассимилируют CO<sub>2</sub> по С4-пути. В данных растениях фотосинтез осуществляется по так называемому циклу Хетча и Слэка. Как отмечалось ранее, присутствие внесенных сахаров в меде может быть связано с непосредственным добавлением сиропов в продукт на стадии производства. Также причиной содержания экзогенных сахаров может стать подкормка пчел в период сбора нектара с целью извлечения большего количества меда из ульев. Для этой цели обычно используются сиропы, полученные, как правило, из растений с С4 типом фотосинтеза, таких как кукуруза и сахарный тростник. Значительная разница изотопной сигнатуры С3- и С4-растений (и в получаемом при их переработке или преобразовании углеводе во всех формах) открывает широкие возможности для исследований (Рисунок 1).

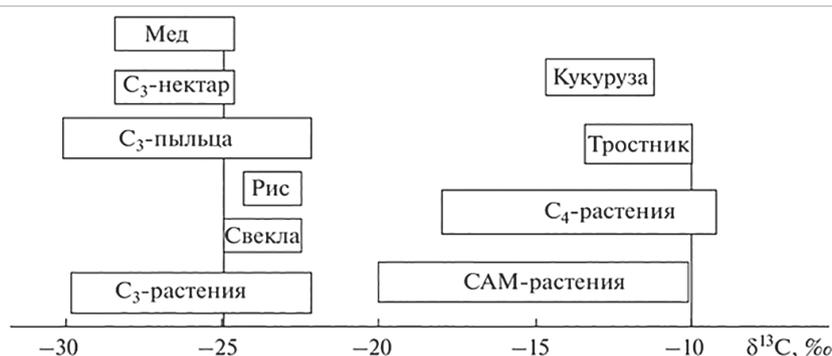


Рисунок 1. Диапазон значений показателя  $\delta^{13}\text{C}$  углеводов меда и различных типов растений [21]

Figure 1. The range of values of the indicator  $\delta^{13}\text{C}$  of honey carbohydrates and various types of plants [21]

Помимо недорогих сахарозаменителей из кукурузы и сахарного тростника, на рынке появились сиропы из риса, свеклы, пшеницы и цикория, которые относятся к C3-растениям. Внесение таких добавок обнаружить значительно сложнее [23].

Особый интерес для исследования представляет белковая составляющая меда. В натуральном меде белковая и углеводная составляющие образуются одновременно и из одного источника. Поэтому значения показателя  $\delta^{13}\text{C}$  в них должны быть одинаковыми. Использование этой особенности позволило существенно снизить предел обнаружения экзогенных сахаров из C4-растений в меде. Так, различие значений показателя  $\delta^{13}\text{C}$  белков более чем на 1‰ свидетельствует о фальсификации меда [21,24].

Описанные методы инструментального анализа легли в основу многих научных работ, направленных на установление подлинности меда. Так, рабочая группа из Китая провела исследование 800 коммерческих образцов с использованием метода изотопной масс-спектрометрии. Были изучены показатели  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^2\text{H}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в меде брутто и в выделенной из меда белковой фракции. Дополнительно авторы использовали метод жидкостной хроматографии и полученные данные элементного профиля. Этот подход позволил достоверно выявить присутствие экзогенных сахаров в разных типах меда [25]. Ученые из Италии при помощи совместного использования методов ВЭЖХ и изотопной масс-спектрометрии изучили возможность выявлять экзогенные сахара в меде на основе анализа значений  $\delta^{13}\text{C}$  фруктозы, глюкозы и сахарозы в образце. Такой подход позволил определить внесенные сахара C3 и C4 типа растений, включая свекловичный сахар [26]. Однако, согласно ряду современных научных работ, в случае с некоторыми видами китайского меда указанный метод может давать ошибочные результаты [27].

В другом исследовании для выявления внесенных сахаров в меде был использован ряд хроматографических методов, а именно жидкостная хроматография в сочетании с рефрактометрическим детектором, анионообменная хроматография в сочетании с импульсным амперометрическим детектором (HRAEC-PAD) и газовая хроматография в сочетании с пламенно-ионизационным детектором (GC-FID). Основные сахара меда считаются неинформативными в качестве маркеров для его идентификации. В проведенном исследовании выявлено наличие дисахаридов и небольших количеств трисахаридов и тетрасахаридов в меде, а также продемонстрировано отсутствие олигосахаридов с высокой степенью полимеризации. Учитывая, что некоторые сахарные сиропы получают путем ферментативного гидролиза крахмала, они могут содержать большое количество олигосахаридов с высокой степенью полимеризации. В связи с этим такие олигосахариды были предложены в качестве индикаторов для выявления фальсификации меда сиропами на основе крахмала [28].

Испанские исследователи оценили профиль высокомолекулярных олигосахаридов в натуральном меде и в 9 различных сахарных сиропах, включая кукурузный сироп и высоко-фруктозный кукурузный сироп с разной степенью изомеризации. Ученым удалось выявить образцы меда с внесенным кукурузным сиропом в количестве 5% и более [29].

В рамках другой работы [30] ученые проделали анализ 107 видов меда (вересковый, розмариновый, эвкалиптовый, цитрусовый) и предложили использовать инулотриозу в качестве маркера при выявлении присутствия в меде высокофруктозного инулинового сиропа. Это соединение не было обнаружено ни в одном из проанализированных образцов меда, в то время как высокие концентрации были найдены

во всех образцах, содержащих данный сироп. В дополнение к повышенной точности обнаружения фальсификации меда предложенный метод ВЭЖХ был недорогим и простым в использовании для контроля качества медовых продуктов.

На сегодняшний день добавление рисового сиропа является распространенным методом фальсификации меда на рынке, так как его обнаружение представляет особую сложность. Рисовый сироп получают путем гидролиза полисахаридов и олигосахаридов, таким образом, он содержит низкие уровни их концентраций [31]. Китайские исследователи разработали эффективный метод выявления внесенных рисовых сиропов с использованием жидкостной хроматографии с детекцией на диодной матрице (HPLC-DAD). На основе изучения 160 образцов различных медов (акация, рапса, липы, личи, клевера и полифлорного меда от китайских пчеловодов), а также 32 типичных рисовых сиропов, приобретенных в Китае, был выявлен маркер 2-ацетилфуран-3-глюкопиранозид. Этот маркер присутствовал только в рисовом сиропе и оказался эффективным для его обнаружения в меде.

Также был разработан способ выявления сахарных сиропов в меде на основе ВЭЖХ под высоким давлением и квадрупольной времяпролетной масс-спектрометрии (UHPLC/Q-TOF-MS). Метод позволил одновременно обнаружить полисахариды, ангидриды дифруктозы и 2-ацетилфуран-3-глюкопиранозид. С учетом показателей концентрации указанных соединений исследователи смогли выявить присутствие сахарного сиропа в меде с концентрацией 10% и выше [32]. По мнению ряда авторов, использование спектроскопических методов, основанных на инфракрасном излучении (ИК), рамановской спектроскопии и ЯМР, считается полезной альтернативой для обнаружения фальсификации путем добавления сахаров в мед. По сравнению с другими аналитическими подходами, в целом спектроскопические методы обладают рядом преимуществ. Они заключаются в обеспечении быстрого, простого и недорогого скринингового анализа. Однако эти методы, как правило, необходимо сочетать с многомерным анализом данных, так как они требуют большого набора выборок, позволяющих создать подходящую базу данных, и наличия специального оборудования, часто дорогостоящего. Кроме того, точность данных, полученных классификационными моделями при различии настоящего меда и фальсифицированного меда, не всегда является высокой. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье с ослабленным полным коэффициентом отражения (FTIR-ATR) и многомерный анализ были успешно использованы для обнаружения и количественного определения различных сахарных примесей (кукурузный сироп, кукурузный сироп с высоким содержанием фруктозы и инвертный сахар) в меде [33]. Аналогичным образом для качественного и количественного анализа присутствия свекловичного сиропа был применен метод спектроскопии ближнего инфракрасного диапазона (NIR) совместно с хемометрическими методами [34].

Ученые из Италии изучали возможность выявления факта фальсификации меда с использованием одномерного и двумерного ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в дополнении с многомерным статистическим анализом. Был проведен анализ данным методом 63 образцов натурального меда и 63 образцов меда с внесенными сахарными сиропами в количестве от 10% до 40%. Наилучшая дискриминантная модель смогла верно классифицировать 95% образцов [35].

В другой работе с использованием метода ЯМР-спектроскопии исследователи изучили 424 образца меда, отобранные в различных регионах Канады в рамках двух исследований в 2018 и 2019 годах. В результате были выявлены

33 соединения, характерные для химического состава меда. Благодаря широкой выборке, многомерные статистические методы, включая PCA, PLS-DA и SIMCA, позволили отличить канадские образцы от образцов из других стран [36].

### 3.5. Ботаническое происхождение меда

Гарантия подлинности ботанического происхождения меда, представленного на рынке, является одним из наиболее важных элементов как для обеспечения здоровой конкуренции среди производителей, так и для защиты интересов потребителей. В связи с этим вопрос ботанического происхождения меда стал особо важным и актуальным для исследовательских групп из разных стран. Так, в совместном статистическом исследовании греческие и чешские ученые изучили перечень англоязычных статей, посвященных вопросу определения подлинности меда, размещенных в наукометрической базе SCOPUS с 1992 года. Авторы показали, что наибольшее количество исследовательских работ было направлено именно на определение подлинности ботанического происхождения меда (Рисунок 2).



На сегодняшний день при идентификации ботанического происхождения меда наибольшее распространение получили органолептический (сенсорный) и палинологический (пыльцевой) методы анализа. Целью первого метода является оценка внешних, обонятельных и вкусовых качеств меда. Среди актуального круга вопросов, с которыми сомелье меда сталкивается чаще всего, можно обозначить проблему анализа медов, содержащих примеси с яркими органолептическими характеристиками. В подобных случаях не совсем «чистые» пробы нередко интерпретируются как монофлорные. Палинологический метод анализа основан на диагностике состава пыльцы в меде, которая не только обогащает мед аминокислотами, витаминами и минеральными веществами, но и свидетельствует о его натуральности. Пыльцевое зерно — это мужской гаметофит семенных растений. Оно состоит из двух клеток (вегетативной и генеративной), которые окружены двумя защитными оболочками — экзиной и интиной. Полученные с помощью этого метода результаты дают информацию о ботаническом источнике: по преобладающей и единичной пыльце составляется список основных и сопутствующих медоносных растений, с которых осуществляется медосбор. К ключевым проблемам данного метода можно отнести неточность идентификации обнаруженной пыльцы и интерпретации результатов (ранжирование обнаруженных в составе меда таксонов на медоносы и перганосы, диагностика монофлорных медов с недо- и перепредставленной пыльцой).

Проведение органолептического и палинологического исследований осуществляется на основе ряда национальных и международных стандартов. В России на сегодняшний

день, согласно стандарту ГОСТ 31766–2022<sup>2</sup>, регламентированы характеристики лишь пяти видов меда (гречишного, липового, подсолнечникового, акациевого и каштанового). Согласно обобщенной европейской методике, органолептический анализ меда включает следующие критерии: визуальный, обонятельный, дегустационный, а также процесс оценки физических свойств. В Европейских странах из указанных выше видов лучше всего изучены характеристики липового и подсолнечникового медов. Гречишный мед в больших количествах производится лишь в странах Восточной Европы и не относится к основным европейским товарным видам меда.

Учитывая трудности, связанные с традиционной палинологией, в качестве альтернативы появляются новые аналитические методологии для определения ботанического происхождения меда, в том числе основанные на инструментальных методах анализа и молекулярной биологии. Особое распространение при идентификации меда получили спектроскопические методы анализа [37,38,39]. Было предложено несколько передовых подходов, направленных на точную оценку ботанического и географического происхождения меда путем определения второстепенных соединений. Проведение исследований предполагает использование методов ГХ–МС, жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией (ЖК–МС), капиллярного электрофореза, времяпролетной масс-спектрометрии (СЕ-TOF-MS), лазерной десорбции/ионизации с матрицей MS (MALDI-TOF MS) и ЯМР-спектроскопии [23,38]. Однако на оценку химических маркеров, таких как летучие вещества, фенольные кислоты, сахара и другие компоненты меда, могут влиять особенности технологических процессов в пчеловодстве, условия окружающей среды и изменения климата, что часто приводит к ненадежному определению его ботанического происхождения [39]. Кроме того, мед представляет собой очень сложную матрицу с точки зрения происхождения пыльцы, так как пчелы никогда не собирают пыльцу исключительно с одного вида растений для получения меда, что приводит к изменчивости его состава. Для решения этих проблем можно использовать ДНК-маркеры в качестве инструментов для идентификации пыльцы. Они предоставляют альтернативы, не зависящие от внешних условий производства меда [40,41]. В качестве дополнений к аналитическим методам при идентификации меда широко применяются статистические методы анализа [36].

Так, бразильскими исследователями были применены статистические методы PCA и HCA, а также методы машинного обучения KNN, SIMCA и PLS-DA, чтобы смоделировать различия между тремя основными ботаническими типами меда (эвкалиптовый, цитрусовые и полевые цветы) на основе данных, полученных методом ЯМР. Методы HCA и PCA показали хорошее разделение коммерческих образцов меда на основе их ботанического происхождения в пространстве признаков. Модели SIMCA, KNN и PLS-DA смогли классифицировать 22,2%, 66,7% и 72,2% образцов соответственно, в зависимости от их ботанического происхождения [42]. В других работах данные ЯМР-спектров разных ботанических типов меда (робиниевый, каштановый, цитрусовый, эвкалиптовый, полифлорный и др.) анализировали с использованием регрессионных моделей. Точность перекрестной проверки составила 92% и 97% [43]. Индийские исследователи использовали корреляционную спектроскопию (COSY), спектроскопию множественной гетероядерной квантовой когерентности (HSQC) и спектроскопию НМВС для выявления спектров, соответствующих двум новым алкалоидам,

<sup>2</sup> ГОСТ 31766–2022 «Меды монофлорные. Технические условия». Москва: Российский институт стандартизации. — 12 с

выделенным из каштанового меда. Эти алкалоиды структурно связаны с кинуреновой кислотой, биосинтетическим предшественником хинолиновых алкалоидов [44]. Кинуреновая кислота также исследовалась в качестве маркера каштанового меда методом ЯМР-спектроскопии на основе анализа 374 аутентичных европейских медов, собранных за 2 года [45]. В качестве маркеров меда земляничного дерева, помимо кинуреновой кислоты, авторы изучали  $\alpha$ -изофорон и 2,5-дигидроксифенилуксусную кислоту. В другом исследовании кинуреновая кислота и 4-хинолон-2-карбоновая кислота были идентифицированы как маркеры каштанового меда [46].

### 3.6. Географическое происхождение меда

Продукты питания с контролируемым географическим местом происхождения пользуются особым спросом у потребителей в силу их специфических свойств, обусловленных климатическими, почвенными особенностями, традиционными технологиями или иными факторами. К производству продуктов питания с контролируемым местом происхождения предъявляются более строгие требования, что обеспечивает их высокое качество и уникальность.

В странах Евросоюза система защиты географического места происхождения продуктов питания регулируется нормативно-правовой базой, предусмотренной Положением ЕС № 1151/2012 Европейского парламента<sup>3</sup>, и содержит три основные категории:

- защищенное наименование места происхождения (PDO, protected designation of origin);
- защищенное географическое указание (PGI, protected geographical indication);
- гарантия традиционности (TSG, traditional specialities guaranteed).

В настоящее время в ЕС зарегистрировано 23 PDO и 8 PGI медов, при этом Португалия является страной с наибольшим количеством медов с соответствующей категорией (9 PDO медов), за которой следует Испания (5 PDO и 1 PGI мед) и Франция (2 PDO и 3 PGI меда).

На территории Российской Федерации правовые отношения в этой сфере регулируются гражданским кодексом, ведется реестр наименования мест происхождения товаров Российской Федерации. Гражданский кодекс дает следующее определение этому понятию: «Наименованием места происхождения товара, которому предоставляется правовая охрана, является обозначение, представляющее собой либо содержащее современное или историческое, официальное или неофициальное, полное или сокращенное наименование страны, городского или сельского поселения, местности или другого географического объекта, а также обозначение, производное от такого наименования и ставшее известным в результате его использования в отношении товара, особые свойства которого исключительно или главным образом определяются характерными для данного географического объекта природными условиями и (или) людскими факторами. На использование этого наименования может быть признано исключительное право производителей такого товара» [47].

В отличие от товарного знака, наименование места происхождения товара выполняет, помимо различной, функцию гарантирования определенных свойств товара, вследствие чего обеспечивается его дополнительная привлекательность для потребителей. Учитывая, что такие

товары может производить неопределенное количество субъектов предпринимательства, Кодекс предусматривает исключительные права за всеми производителями товара. Из-за более высокой стоимости меда с защищенным географическим местом происхождения такой продукт особенно подвержен фальсификации путем неправильной маркировки или внесения в продукт меда из других географических регионов. В связи с этим исследования, направленные на подтверждение географического места происхождения меда, получили широкое распространение с целью обеспечения защиты потребителей от продукции ненадлежащего качества и производителей от недобросовестной конкуренции.

Место происхождения меда играет важную роль при формировании его физико-химического состава и специфических свойств. Так, состав меда одного и того же ботанического происхождения может значительно различаться ввиду различных климатических условий, минерального состава почвы, региональных особенностей медоносов, вида пчел и других факторов. В связи с этим многие исследователи отмечают целесообразность установления подлинности географического места происхождения меда по принципу выявления «отпечатков пальцев» и предполагают сбор базы данных и ее аналитическую обработку. Использование методов статистического анализа позволяет выявить взаимосвязи между полученными значениями и оценить вклад каждого из них в математическую модель.

Одно из наиболее масштабных исследований с целью географической аутентификации меда было проведено в рамках проекта «TRACE», финансируемого ЕС [48]. Из 20 европейских регионов с различными климатическими и геологическими характеристиками были отобраны 516 образцов меда. В исследуемых образцах были определены значения отношений изотопов  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ . Обработку результатов проводили с использованием различных хемометрических методов. Для 7 из 20 регионов точность идентификации превышала 70% [49]. Учеными из США был разработан метод определения географического происхождения меда на основе исследования белковых соединений с применением метода MALDI-TOF масс-спектрометрии. Исследователи определили масс-спектры белка для 16 образцов гавайского меда. По полученным данным удалось точно различить образцы гавайского меда от меда из других регионов [50]. Географическое происхождение трех словенских типов меда было определено при помощи использования методов рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (TXRF) и применения изотопной масс-спектрометрии (IRMS). За три года со всех регионов Словении было собрано 122 образца меда. Выбранные параметры позволили различить образцы из четырех словенских природно-географических регионов с точностью 94,6–100% в зависимости от типа меда [51].

В другом исследовании китайских ученых акцент был поставлен на быстрое определение географического происхождения акациевого и полифлорного меда. В этой работе использовался метод спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя (LIBS). Спектры элементов Mg, Ca, Na и K имели значительные различия в зависимости от географического происхождения. Применение линейного дискриминантного анализа (LDA) позволило классифицировать образцы по месту их географического происхождения с точностью 99,7%. По мнению авторов, указанные методы обеспечивают быстрое и точное определение географического происхождения меда и могут быть полезны для отслеживания места происхождения других пищевых продуктов [52].

<sup>3</sup> Regulation (EU) No 1151/2012 of the European Parliament and of the Council of 21 November 2012 on quality schemes for agricultural products and foodstuffs. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32012R1151> Accessed March 25, 2023

В совместной работе греческих и польских исследователей был изучен элементный профиль 93-х образцов меда различного географического происхождения с помощью метода ICP-MS. Используемая нейросеть PNN на основе полученных данных смогла верно классифицировать 85,3% образцов соответствии с их географическим происхождением. Редкоземельные элементы Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и микроэлементы Li, Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Sr, Ba, Pb были выявлены как наиболее информативные [53].

В аналогичном исследовании с использованием метода ICP-MS был изучен элементный профиль 50 образцов аргентинского меда из различных провинций. Применение линейного дискриминантного анализа (LDA) позволило правильно классифицировать 76% образцов. При внесении в модель данных физико-химических показателей исследуемых образцов количество правильно классифицированных образцов увеличилось до 94% [54].

В разные годы исследователи изучали элементный состав от 30 до 140 образцов меда из 16 районов Польши. С помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и абсорбционной спектроскопии с плазменной атомизацией (FAAS) в образцах меда определяли 15 элементов (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr и Zn). Исследования показали значительные различия в минеральном составе образцов меда из разных районов, что может быть использовано при установлении географического места происхождения [55]. Также европейские исследователи изучили возможность подтверждения места географического происхождения меда по некоторым компонентам-маркерам. Авторы предположили, что образцы английского меда можно идентифицировать по наличию 1-пентен-3-ола, мед из Дании — по отсутствию 3-метилбутанала. 2,2,6-триметилциклогексанон и этил-2-гидроксипропаноат были предложены в качестве возможных маркеров для идентификации меда из Португалии, 1-октен-3-ол или 2,6,6-триметил-2,4-циклогептадиен-1-он — для меда из Испании [56].

Словацкие ученые продемонстрировали, что спектроскопия с преобразованием Фурье в ближнем инфракрасном диапазоне (FT-MIR) является полезным инструментом для отслеживания географического происхождения. Образцы были классифицированы по географическому происхождению с высокой точностью (Франция, Швейцария или Германия). Также была проведена оценка точности классификации образцов по ботаническому происхождению медоносов: роза альпийская — 95%, вереск — 77%, каштан — 98%, одуванчик — 76%. Исследование показало, что ИК-спектроскопические характеристики меда гораздо больше зависят от ботанического происхождения, чем от географического [57].

Исследователи из Эфиопии изучили 47 образцов меда из 7 административных зон трех провинций. Работа была направлена на оценку качества меда и на разработку статистической модели для классификации образцов по месту их географического происхождения на основе данных

физико-химических параметров. В разработанной модели PCA первые три основных компонента объясняли около 69,14% от общего числа вариаций. Модель LDA на основе тех же данных верно классифицировала 100% образцов [58].

В совместной работе иранских и немецких исследователей была изучена возможность идентификации географического происхождения меда методом метабаркодирования ДНК, включая случаи, когда неблагоприятные климатические условия вынуждают пчеловодов в течение года перемещаться на большие расстояния. Молекулярные маркеры (ITS2 и RbCl) позволили идентифицировать 926 видов растений в исследованных образцах. При этом было выявлено 34 ключевых вида растений, которые можно было бы использовать для успешного определения географического происхождения в 91,4% образцов меда. В ряде случаев эти ключевые виды присутствовали в меде в следовых количествах, и поэтому обычная палинология не смогла бы их обнаружить [59].

В другой работе с целью выявления конкретных видов медоносов разных районов штата Мизорам в Индии ученые использовали метод штрихкодирования ДНК и мелиссопалинологический анализ. По результатам мелиссопалинологического анализа, так и анализа штрихкодирования ДНК были выявлены почти одни и те же 22 вида медоносов, что позволяет предположить, что оба метода подходят для исследования. При этом авторы отмечают преимущества метода штрихкодирования ДНК в части простоты анализа [60].

#### 4. Заключение

Проблема фальсификации меда остается актуальной во всем мире. Несмотря на большой интерес исследователей к этому вопросу, на сегодняшний день нет единой методологии определения подлинности меда и продуктов его переработки. Из-за сложной природы меда и многообразия видов фальсификации его идентификация является непростой, многоуровневой задачей. В опубликованных работах представлен широкий спектр различных инструментальных методов анализа, которые могут быть полезны при выявлении различных видов фальсификатов меда. При этом большинство авторов придерживаются мнения, что идентификация меда должна быть комплексной и включать в себя несколько различных методов анализа, а также статистическую обработку результатов. Кроме того, при определении подлинности ботанического и географического происхождения меда нередко требуется уникальный подход к каждому хозяйству ввиду специфических особенностей местных медоносов, вида пчел, почвы, климатических условий и других факторов. Таким образом, индивидуальный комплексный подход к идентификации меда с использованием описанных методов исследования и статистической обработки результатов станем мощным инструментом для определения его подлинности, а также его ботанического и географического происхождения.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Costa, A. C. O., Fett, R. (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196, 309–323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
- Cianciosi, D., Forbes-Hernández, T.Y., Afrin, S., Gasparini, M., Reboledo-Rodríguez, P., Manna, P. et al. (2018). Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules*, 23(9), Article 2322. <https://doi.org/10.3390/molecules23092322>
- Miguel, M.G., Antunes, M.D., Faleiro, M.L. (2017). Honey as a complementary medicine. *Integrative Medicine Insights*, 12, Article 117863371770286. <https://doi.org/10.1177/1178633717702869>
- Roshan, A.-R. A., Gad, H. A., El-Ahmady, S. H., Abou-Shoer, M. I., Khanbash, M. S., Al-Azizi, M. M. (2017). Characterization and discrimination of the floral origin of sidr honey by physicochemical data combined with multivariate analysis. *Food Analytical Methods*, 10(1), 137–146. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0563-x>
- Evershed, R., Temple, N. (2017). *How food manufacturers deceive us*. Alpina Publisher, 2017.
- Дубцова, Е. А. (2009). Состав, биологические свойства меда, пыльцы и маточного молочка и возможность их применения в лечебном питании. *Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология*, 3, 36–42.

7. Pascual-Maté, A., Osés, S. M., Fernández-Muiño, M. A., Sancho, M. T. (2018). Methods of analysis of honey. *Journal of Apicultural Research*, 57(1), 38–74. <https://doi.org/10.1080/00218839.2017.1411178>
8. Ligor, M., Kowalkowski, T., Buszewski, B. (2022). Comparative study of the potentially toxic elements and essential microelements in honey. *Molecules*, 27(17), Article 5474. <https://doi.org/10.3390/molecules27175474>
9. Meo, S.A., Al-Asiri, S.A., Mahesar, A.L., Ansari, M.J. (2017). Role of honey in modern medicine. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25(5), 975–978. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.12.010>
10. Trifković, J., Andrić, F., Ristivojević, P., Guzelmerić, E., Yesilada, E. (2017). Analytical methods in tracing honey authenticity. *Journal of AOAC International*, 100(4), 827–839. <http://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0142>
11. Siddiqui, A.J., Musharraf, S.G., Choudhary, M.I., Atta-ur-Rahman. (2017). Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey. *Food Chemistry*, 217, 687–698. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.001>
12. Albaridi, N.A. (2019). Antibacterial potency of honey. *International Journal of Microbiology*, 2019, Article 2464507. <https://doi.org/10.1155/2019/2464507>
13. Ahmed, S., Sulaiman, S.A., Baig, A.A., Ibrahim, M., Liaqat, S., Fatima, S. et al. (2018). Honey as a potential natural antioxidant medicine: An insight into its molecular mechanisms of action. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2018, Article 8367846. <https://doi.org/10.1155/2018/8367846>
14. Pires, J., Estevinho, M.L., Feas, X., Cantalapiedra, J., Iglesias, A. (2009). Pollen spectrum and physico-chemical attributes of heather (*Erica* sp.) honeys of north Portugal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(11), 1862–1870. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3663>
15. Заикина, В. И. (2012). Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации. М.: Издательско торговая корпорация «Дашков и К», 2012.
16. Flanjak, I., Strelec, I., Kenjerić, D.C., Primorac, L. (2016). Croatian produced unifloral honeys characterised 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>
17. Santos-Buelga, C., González-Paramás, A. M. (2017). Chemical Composition of Honey. Chapter in a book: *Bee Products – Chemical and Biological Properties*. Springer International Publishing AG, 2017. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-59689-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-59689-1_3)
18. Petretto, G.L., Urgeghe, P.P., Mascia, I., Fadda, C., Rourke, J.P., Pintore, G. (2016). Stir bar sorptive extraction coupled with GC/MS applied to honey: optimization of method and comparative study with headspace extraction techniques. *European Food Research and Technology*, 243, 735–741. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2787-9>
19. Seisonen, S., Kivima, E., Vene, K. (2015). Characterisation of the aroma profiles of different honeys and corresponding flowers using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry. *Food Chemistry*, 169, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.125>
20. Wu, L., Du, B., Heyden, Y.V., Chen, L., Zhao, L., Wang, M. et al. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013>
21. Vetrova, O.V., Melkov, V.N., Simonova, G.V., Kalashnikova, D.A. (2017). Detection of honey adulterations with sugar syrups by stable isotope mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 72(7), 756–760. <https://doi.org/10.1134/S1061934817070152>
22. Kalashnikova, D.A., Simonova, G.V. (2021). Ratios of stable isotopes  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  in samples of dead honey bees and beekeeping products. *Journal of Analytical Chemistry*, 76(4), 526–534. <https://doi.org/10.1134/S1061934821040067>
23. Bodor, Z., Kovacs, Z., Rashed, M.S., Kókai, Z., Dalmadi, I., Benedek, C. (2020). Sensory and physicochemical evaluation of acacia and linden honey adulterated with sugar syrup. *Sensors (Basel)*, 20(17), Article 4845. <https://doi.org/10.3390/s20174845>
24. Талибова, А.Г., Файнберг, В.С., Ганин, М.Ю., Федосеенко, О.В., Мозговая, С.С., Овчинников, С.В. (2021). Применение изотопной масс-спектрометрии для выявления фактов фальсификации и определения места происхождения продуктов пчеловодства. *Аналитика*, 11(3), 202–207. <http://doi.org/10.22184/2227-572X.2021.11.3.202.207>
25. Luo, D., Luo, H., Dong, H., Xian, Y., Guo, X., Wu, Y. (2016). Hydrogen (2H/1H) combined with carbon (13C/12C) isotope ratios analysis to determine the adulteration of commercial honey. *Food Analytical Methods*, 9, 255–262. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0202-y>
26. Perini, M., Bontempo, L. (2021). Liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry (LC–IRMS): A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 147, Article 116515. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116515>
27. Xu, J.Z., Liu, X., Wu, B., Cao, Y.Z. (2020). A comprehensive analysis of  $^{13}\text{C}$  isotope ratios data of authentic honey types produced in China using the EA–IRMS and LC–IRMS. *Journal of Food Science and Technology*, 57(4), 1216–1232. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04153-2>
28. Megherbi, M., Herbreteau, B., Faure, R., Salvador, A. (2009). Polysaccharides as a marker for detection of corn sugar syrup addition in honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(6), 2105–2111. <https://doi.org/10.1021/jf805384q>
29. Aggrawal, M., Rohrer, J. (2017). HPAE-PAD determination of carbohydrates in honey to evaluate samples for quality and adulteration. *ThermoFisher Scientific*, 1158. Retrieved from <https://assets.thermoFisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-1158-IC-HPAE-PAD-Carbohydrates-Honey-AN72158-EN.pdf> Accessed March 25, 2023
30. Wang, S., Guo, Q., Wang, L., Lin, L., Shi, H., Cao, H. et al. (2015). Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 172, 669–674. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.044>
31. Xue, X., Wang, Q., Li, Y., Wu, L., Chen, L., Zhao, J. et al. (2013). 2-Acetyl-furan-3-glucopyranoside as a novel marker for the detection of honey adulterated with rice syrup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(31), 7488–7493. <https://doi.org/10.1021/jf401912u>
32. Du, B., Wu, L., Xue, X., Chen, L., Li, Y., Zhao, J. et al. (2015). Rapid screening of multiclass syrup adulterants in honey by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography/Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(29), 6614–6623. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01410>
33. Rios-Corripio, M. A., Rojas-López, M., Delgado-Macuil, R. (2012). Analysis of adulteration in honey with standard sugar solutions and syrups using attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy and multivariate methods. *CyTA – Journal of Food*, 10(2), 119–122. <https://doi.org/10.1080/19476337.2011.596576>
34. Valinger, D., Longin, L., Grbeš, F., Benković, M., Jurina, T., Kljusurić, J.G. et al. (2021). Detection of honey adulteration – The potential of UV–VIS and NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis. *LWT*, 145, Article 111516. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111516>
35. Bertelli, D., Lolli, M., Papotti, G., Bortolotti, L., Serra, G., Plessi, M. (2010). Detection of honey adulteration by sugar syrups using One-Dimensional and Two-Dimensional High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(15), 8495–8501. <https://doi.org/10.1021/jf101460t>
36. Burton, I.W., Kompany-Zareh, M., Haverstock, S., Haché, J., Martinez-Farina, C.F., Wentzell, P.D. et al. (2023). Analysis and discrimination of Canadian honey using quantitative NMR and multivariate statistical methods. *Molecules*, 28(4), Article 1656. <https://doi.org/10.3390/molecules28041656>
37. Wang, X., Chen, Y., Hu, Y., Zhou, J., Chen, L., Lu, X. (2022). Systematic review of the characteristic markers in honey of various botanical, geographic, and entomological origins. *ACS Food Science and Technology*, 2(2), 206–220. <https://doi.org/10.1021/acscfoodscitech.1c00422>
38. Consonni, R., Cagliani, L.R. (2015). Recent developments in honey characterization. *RSC Advances*, 5(73), 59696–59714.
39. Schievano, E., Morelato, E., Facchin, C., Mammi, S. (2013). Characterization of markers of botanical origin and other compounds extracted from unifloral honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(8), 1747–1755. <https://doi.org/10.1021/jf302798d>
40. Madesis, P., Ganopoulos, I., Sakaridis, I., Argiriou, A., Tsaftaris, A. (2014). Advances of DNA-based methods for tracing the botanical origin of food products. *Food Research International*, 60, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.042>
41. Bovo, S., Utzeri V. J., Ribani, A., Cabbri, R., Fontanesi, L. (2020). Shotgun sequencing of honey DNA can describe honey bee derived environmental signatures and the honey bee hologenome complexity. *Scientific Reports*, 10, Article 9279. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66127-1>
42. Boffo, E.F., Tavares, L.A., Tobias, A.C.T., Ferreira, M.M.C., Ferreira, A.G. (2012). Identification of components of Brazilian honey by  $^1\text{H}$  NMR and classification of its botanical origin by chemometric methods. *LWT – Food Science and Technology*, 49(1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.024>
43. Ribeiro, R.de O.R., Mársico, E.T., Carneiro, C. da S., Monteiro, M.L.G., Júnior, C.A.C., Mano, S. et al. (2014). Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF  $^1\text{H}$  NMR). *LWT – Food Science and Technology*, 55(1), 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.08.004>
44. Beretta, G., Vistoli, G., Caneva, E., Anselmi, C., Maffei, F.R. (2009). Structure elucidation and NMR assignments of two new pyrrolidinyl quinoline alkaloids from chestnut honey. *MRC*, 47(5), 456–459. <https://doi.org/10.1002/mrc.2407>
45. Donarski, J.A., Jones, S.A., Harrison, M., Driffield, M., Charlton, A.J. (2010). Identification of botanical biomarkers found in Corsican honey. *Food Chemistry*, 118(4), 987–994. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.033>
46. Truchado, P., Martos, I., Bortolotti, L., Sabatini, A.G., Ferreres, F.F., Tomas-Barberan, F.A. (2009). Use of quinoline alkaloids as markers of the floral origin of Chestnut honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(13), 5680–5686. <https://doi.org/10.1021/jf900766v>
47. Оганесянц, Л.А., Панасюк, А.Л., Кузьмина, Е.И., Свиридов, Д.А. (2019). Использование современных инструментальных методов анализа с целью установления географического места происхождения винодельческой продукции. *Пиво и напитки*, 4, 59–64. <https://doi.org/10.24411/2072-9650-2019-10002>
48. European commission (2009). Tracing Food Commodities in Europe. Электронный ресурс. <https://cordis.europa.eu/project/id/6942>. Дата доступа 05.06.2023
49. Schellenberg, A., Chmielus, S., Schlicht, C., Camin, F., Perini, M., Bontempo, L. et al. (2010). Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food Chemistry*, 121(3), 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.082>

50. Wang, J., Kliks, M.M., Qu, W., Jun, S., Shi, G., Li, Q.X. (2009). Rapid determination of the geographical origin of honey based on protein fingerprinting and barcoding using MALDI TOF MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21), 10081–10088. <https://doi.org/10.1021/jf902286p>
51. Kropf, U., Korošec, M., Bertoncelj J., Ogrinc, N., Nečemer, M., Kump, P. et al. (2010). Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. *Food Chemistry*, 121(3), 839–846. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.094>
52. Zhao, Z., Chen, L., Liu, F., Zhou, F., Peng, J., Sun, M. (2020). Fast classification of geographical origins of honey based on laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis. *Sensors*, 20(7), Article 1878. <https://doi.org/10.3390/s20071878>
53. Drivelos, S. A., Danezis, G. P., Halagarda, M., Popek S., Georgiou, C. A. (2021). Geographical origin and botanical type honey authentication through elemental metabolomics via chemometrics. *Food Chemistry*, 338, Article 127936. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127936>
54. Fechner, D.C., Hidalgo, M.J., Díaz, J.D.R., Gil R. A., Pellerano, R.G. (2019). Geographical origin authentication of honey produced in Argentina. *Food Bioscience*, 33, Article 100483. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.100483>
55. Chudzinska, M, Baralkiewicz, D. (2011). Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. *Food and Chemical Toxicology*, 49(11), 2741–2749. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.08.014>
56. Radovic, B.S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., Anklam, E. (2001). Contribution of dynamic headspace GC–MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, 72(4), 511–520. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00263-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00263-6)
57. Ruoff, K., Luginbühl, W., Bogdanov, S., Bosset, J.-O., Estermann, B., Ziolko, T. et al. (2007). Quantitative determination of physical and chemical measurands in honey by near-infrared spectrometry. *European Food Research and Technology*, 225(3–4), 415–423. <http://doi.org/10.1007/s00217-007-0634-8>
58. Yayinie, M., Atlabachew, M., Tesfaye, A., Hilluf, W., Reta C. (2021). Quality authentication and geographical origin classification of honey of Amhara region, Ethiopia based on physicochemical parameters. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), Article 102987. <https://doi.org/10.1016/j.arabjoc.2021.102987>
59. Khansaritoreh, E., Salmaki, Y., Ramezani, E., Azirani, T. A., Keller, A., Neumann, K. et al. (2020). Employing DNA metabarcoding to determine the geographical origin of honey. *Heliyon*, 6(11), Article e05596. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05596>
60. Saravanan, M., Mohanapriya, G., Laha, R., Sathishkumar, R. (2019). DNA barcoding detects floral origin of Indian honey samples. *Genome*, 62(5), 341–348. <https://doi.org/10.1139/gen-2018-0058>

## REFERENCES

1. da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Costa, A. C. O., Fett, R. (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196, 309–323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
2. Cianciosi, D., Forbes-Hernández, T.Y., Afrin, S., Gasparrini, M., Reboredo-Rodríguez, P., Manna, P. et al. (2018). Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules*, 23(9), Article 2322. <https://doi.org/10.3390/molecules23092322>
3. Miguel, M.G., Antunes, M.D., Faleiro, M.L. (2017). Honey as a complementary medicine. *Integrative Medicine Insights*, 12, Article 117863371770286. <https://doi.org/10.1177/1178633717702869>
4. Roshan, A.-R. A., Gad, H. A., El-Ahmady, S. H., Abou-Shoer, M. I., Khanbash, M. S., Al-Azizi, M. M. (2017). Characterization and discrimination of the floral origin of sidr honey by physicochemical data combined with multivariate analysis. *Food Analytical Methods*, 10(1), 137–146. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0563-x>
5. Evershed, R., Temple, N. (2017). How food manufacturers deceive us. Al-pina Publisher, 2017.
6. Dubstova, E. A. (2009). The composition, biological properties of honey, pollen and royal jelly and the possibility of their use in therapeutic nutrition. *Experimental and Clinical Gastroenterology*, 3, 36–42. (In Russian)
7. Pascual-Maté, A., Osés, S. M., Fernández-Muiño, M. A., Sancho, M. T. (2018). Methods of analysis of honey. *Journal of Apicultural Research*, 57(1), 38–74. <https://doi.org/10.1080/00218839.2017.1411178>
8. Ligor, M., Kowalkowski, T., Buszewski, B. (2022). Comparative study of the potentially toxic elements and essential microelements in honey. *Molecules*, 27(17), Article 5474. <https://doi.org/10.3390/molecules27175474>
9. Meo, S.A., Al-Asiri, S.A., Mahesar, A.L., Ansari, M.J. (2017). Role of honey in modern medicine. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25(5), 975–978. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.12.010>
10. Trifković, J., Andrić, F., Ristivojević, P., Guzelmeric, E., Yesilada, E. (2017). Analytical methods in tracing honey authenticity. *Journal of AOAC International*, 100(4), 827–839. <http://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0142>
11. Siddiqui, A.J., Musharraf, S.G., Choudhary, M.I., Atta-ur-Rahman. (2017). Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey. *Food Chemistry*, 217, 687–698. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.001>
12. Albaridi, N.A. (2019). Antibacterial potency of honey. *International Journal of Microbiology*, 2019, Article 2464507. <https://doi.org/10.1155/2019/2464507>
13. Ahmed, S., Sulaiman, S.A., Baig, A.A., Ibrahim, M., Liaqat, S., Fatima, S. et al. (2018). Honey as a potential natural antioxidant medicine: An insight into its molecular mechanisms of action. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2018, Article 8367846. <https://doi.org/10.1155/2018/8367846>
14. Pires, J, Estevinho, M.L., Feas, X, Cantalapedra, J, Iglesias, A. (2009). Pollen spectrum and physico-chemical attributes of heather (*Erica* sp.) honeys of north Portugal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(11), 1862–1870. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3663>
15. Zaikina, V. I. (2012). Examination of honey and methods of detecting its falsification. Moscow: Publishing and Trading Corporation “Dashkov and Co.”, 2012. (In Russian)
16. Flanjak, I., Strelec, I., Kenjerić, D.C., Primorac, L. (2016). Croatian produced unifloral honeys characterised 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>
17. Santos-Buelga, C., González-Paramás, A. M. (2017). Chemical Composition of Honey. Chapter in a book: Bee Products – Chemical and Biological Properties. Springer International Publishing AG, 2017. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-59689-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-59689-1_3)
18. Petretto, G.L., Urgeghe, P.P., Mascia, I., Fadda, C., Rourke, J.P., Pintore, G. (2016). Stir bar sorptive extraction coupled with GC/MS applied to honey: optimization of method and comparative study with headspace extraction techniques. *European Food Research and Technology*, 243, 735–741. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2787-9>
19. Seisonen, S., Kivima, E., Vene, K. (2015). Characterisation of the aroma profiles of different honeys and corresponding flowers using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry. *Food Chemistry*, 169, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.125>
20. Wu, L., Du, B., Heyden, Y.V., Chen, L., Zhao, L., Wang, M. et al. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013>
21. Vetrova, O.V., Melkov, V.N., Simonova, G.V., Kalashnikova, D.A. (2017). Detection of honey adulterations with sugar syrups by stable isotope mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 72(7), 756–760. <https://doi.org/10.1134/S1061934817070152>
22. Kalashnikova, D.A., Simonova, G.V. (2021). Ratios of stable isotopes <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N in samples of dead honey bees and beekeeping products. *Journal of Analytical Chemistry*, 76(4), 526–534. <https://doi.org/10.1134/S1061934821040067>
23. Bodor, Z., Kovacs, Z., Rashed, M.S., Kókai, Z., Dalmadi, I., Benedek, C. (2020). Sensory and physicochemical evaluation of acacia and linden honey adulterated with sugar syrup. *Sensors (Basel)*, 20(17), Article 4845. <https://doi.org/10.3390/s20174845>
24. Talibova, A.G., Feinberg, V.S., Ganin, M. Yu., Fedoseenko, O.V., Mozgovaya, S.S., Ovchinnikov, S.V. (2021). The application of isotope mass spectrometry to identify facts of falsification and determine the place of origin of bee products. *Analytics*, 11(3), 202–207. <http://doi.org/10.22184/2227-572X.2021.11.3.202.207> (In Russian)
25. Luo, D., Luo, H., Dong, H., Xian, Y., Guo, X., Wu, Y. (2016). Hydrogen (2H/1H) combined with carbon (13C/12C) isotope ratios analysis to determine the adulteration of commercial honey. *Food Analytical Methods*, 9, 255–262. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0202-y>
26. Perini, M., Bontempo, L. (2021). Liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry (LC–IRMS): A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 147, Article 116515. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116515>
27. Xu, J.Z., Liu, X., Wu, B., Cao, Y.Z. (2020). A comprehensive analysis of <sup>13</sup>C isotope ratios data of authentic honey types produced in China using the EA-IRMS and LC–IRMS. *Journal of Food Science and Technology*, 57(4), 1216–1232. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04153-2>
28. Megherbi, M., Herbreteau, B., Faure, R., Salvador, A. (2009). Polysaccharides as a marker for detection of corn sugar syrup addition in honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(6), 2105–2111. <https://doi.org/10.1021/jf803384q>
29. Aggrawal, M., Rohrer, J. (2017). HPAE-PAD determination of carbohydrates in honey to evaluate samples for quality and adulteration. *ThermoFisher Scientific*, 1158. Retrieved from <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-1158-IC-HPAE-PAD-Carbohydrates-Honey-AN72158-EN.pdf> Accessed March 25, 2023
30. Wang, S., Guo, Q., Wang, L., Lin, L., Shi, H., Cao, H. et al. (2015). Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 172, 669–674. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.044>
31. Xue, X., Wang, Q., Li, Y., Wu, L., Chen, L., Zhao, J. et al. (2013). 2-Acetyl-furan-3-glucopyranoside as a novel marker for the detection of honey adulterated with rice syrup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(31), 7488–7493. <https://doi.org/10.1021/jf401912u>
32. Du, B., Wu, L., Xue, X., Chen, L., Li, Y., Zhao, J. et al. (2015). Rapid screening of multiclass syrup adulterants in honey by Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography/Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry.

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(29), 6614–6623. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01410>
33. Rios-Corripio, M. A., Rojas-López, M., Delgado-Macuil, R. (2012). Analysis of adulteration in honey with standard sugar solutions and syrups using attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy and multivariate methods. *CyTA – Journal of Food*, 10(2), 119–122. <https://doi.org/10.1080/19476337.2011.596576>
  34. Valinger, D., Longin, L., Grbeš, F., Benković, M., Jurina, T., Kljusurić, J.G. et al. (2021). Detection of honey adulteration – The potential of UV–VIS and NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis. *LWT*, 145, Article 111316. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111316>
  35. Bertelli, D., Lolli, M., Papotti, G., Bortolotti, L., Serra, G., Plessi, M. (2010). Detection of honey adulteration by sugar syrups using One-Dimensional and Two-Dimensional High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(15), 8495–8501. <https://doi.org/10.1021/jf101460t>
  36. Burton, I.W., Kompany-Zareh, M., Haverstock, S., Haché, J., Martinez-Farina, C.F., Wentzell, P.D. et al. (2023). Analysis and discrimination of Canadian honey using quantitative NMR and multivariate statistical methods. *Molecules*, 28(4), Article 1656. <https://doi.org/10.3390/molecules28041656>
  37. Wang, X., Chen, Y., Hu, Y., Zhou, J., Chen, L., Lu, X. (2022). Systematic review of the characteristic markers in honey of various botanical, geographic, and entomological origins. *ACS Food Science and Technology*, 2(2), 206–220. <https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.1c00422>
  38. Consonni, R., Cagliani, L.R. (2015). Recent developments in honey characterization. *RSC Advances*, 5(73), 59696–59714.
  39. Schievano, E., Morelato, E., Facchin, C., Mammi, S. (2013). Characterization of markers of botanical origin and other compounds extracted from unifloral honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(8), 1747–1755. <https://doi.org/10.1021/jf302798d>
  40. Madesis, P., Ganopoulos, I., Sakaridis, I., Argiriou, A., Tsaftaris, A. (2014). Advances of DNA-based methods for tracing the botanical origin of food products. *Food Research International*, 60, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.042>
  41. Bovo, S., Utzeri V. J., Ribani, A., Cabbri, R., Fontanesi, L. (2020). Shotgun sequencing of honey DNA can describe honey bee derived environmental signatures and the honey bee hologenome complexity. *Scientific Reports*, 10, Article 9279. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66127-1>
  42. Boffo, E.F., Tavares, L.A., Tobias, A.C.T., Ferreira, M.M.C., Ferreira, A.G. (2012). Identification of components of Brazilian honey by 1H NMR and classification of its botanical origin by chemometric methods. *LWT – Food Science and Technology*, 49(1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.024>
  43. Ribeiro, R.de O.R., Mársico, E.T., Carneiro, C. da S., Monteiro, M.L.G., Júnior, C.A.C., Mano, S. et al. (2014). Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF 1H NMR). *LWT – Food Science and Technology*, 55(1), 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.08.004>
  44. Beretta, G., Vistoli, G., Caneva, E., Anselmi, C., Maffei, F.R. (2009). Structure elucidation and NMR assignments of two new pyrrolidinyl quinoline alkaloids from chestnut honey. *MRC*, 47(5), 456–459. <https://doi.org/10.1002/mrc.2407>
  45. Donarski, J.A., Jones, S.A., Harrison, M., Driffield, M., Charlton, A.J. (2010). Identification of botanical biomarkers found in Corsican honey. *Food Chemistry*, 118(4), 987–994. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.033>
  46. Truchado, P., Martos, I., Bortolotti, L., Sabatini, A.G., Ferreres, F.F., Tomas-Barberan, F.A. (2009). Use of quinoline alkaloids as markers of the floral origin of Chestnut honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(13), 5680–5686. <https://doi.org/10.1021/jf900766v>
  47. Oganesyants, L.A., Panasyuk, A. L., Kuzmina, E.I., Sviridov, D.A. (2019). Use of modern instrumental analysis methods for establishing geographical place of wine products origin. *Beer and Drinks*, 4, 59–64. <https://doi.org/10.24411/2072-9650-2019-10002> (In Russian)
  48. European commission (2009). Tracing Food Commodities in Europe. Retrieved from: <https://cordis.europa.eu/project/id/6942>. Accessed March 25, 2023
  49. Schellenberg, A., Chmielus, S., Schlicht, C., Camin, F., Perini, M., Bon-tempo, L. et al. (2010). Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food Chemistry*, 121(3), 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.082>
  50. Wang, J., Kliks, M.M., Qu, W., Jun, S., Shi, G., Li, Q.X. (2009). Rapid determination of the geographical origin of honey based on protein fingerprinting and barcoding using MALDI TOF MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21), 10081–10088. <https://doi.org/10.1021/jf902286p>
  51. Kropf, U., Korošec, M., Bertoncelj J., Ogrinc, N., Nečemer, M., Kump, P. et al. (2010). Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. *Food Chemistry*, 121(3), 839–846. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.094>
  52. Zhao, Z., Chen, L., Liu, F., Zhou, F., Peng, J., Sun, M. (2020). Fast classification of geographical origins of honey based on laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis. *Sensors*, 20(7), Article 1878. <https://doi.org/10.3390/s20071878>
  53. Drivelos, S. A., Danezis, G. P., Halagarda, M., Popek S., Georgiou, C. A. (2021). Geographical origin and botanical type honey authentication through elemental metabolomics via chemometrics. *Food Chemistry*, 338, Article 127936. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127936>
  54. Fechner, D.C., Hidalgo, M.J., Diaz, J.D.R., Gil R. A., Pellerano, R.G. (2019). Geographical origin authentication of honey produced in Argentina. *Food Bioscience*, 33, Article 100483. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.100483>
  55. Chudzinska, M., Baralkiewicz, D. (2011). Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. *Food and Chemical Toxicology*, 49(11), 2741–2749. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.08.014>
  56. Radovic, B.S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., Anklam, E. (2001). Contribution of dynamic headspace GC–MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, 72(4), 511–520. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00263-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00263-6)
  57. Ruoff, K., Luginbühl, W., Bogdanov, S., Bosset, J.-O., Estermann, B., Ziolkó, T. et al. (2007). Quantitative determination of physical and chemical measurands in honey by near-infrared spectrometry. *European Food Research and Technology*, 225(3–4), 415–423. <http://doi.org/10.1007/s00217-007-0634-8>
  58. Yayinie, M., Atlabachew, M., Tesfaye, A., Hilluf, W., Reta C. (2021). Quality authentication and geographical origin classification of honey of Amhara region, Ethiopia based on physicochemical parameters. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), Article 102987. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.102987>
  59. Khansaritoreh, E., Salmaki, Y., Ramezani, E., Azirani, T. A., Keller, A., Neumann, K. et al. (2020). Employing DNA metabarcoding to determine the geographical origin of honey. *Heliyon*, 6(11), Article e05596. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05596>
  60. Saravanan, M., Mohanapriya, G., Laha, R., Sathishkumar, R. (2019). DNA barcoding detects floral origin of Indian honey samples. *Genome*, 62(5), 341–348. <https://doi.org/10.1139/gen-2018-0058>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
<b>Принадлежность к организации</b>	<b>Affiliation</b>
<p><b>Панасюк Александр Львович</b> — доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности 119021, Москва, ул. Россолимо, 7 Тел.: +7-499-246-76-38 E-mail: alpanasyuk@mail.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-5502-7951">https://orcid.org/0000-0002-5502-7951</a></p>	<p><b>Alexander L. Panasyuk</b>, Doctor of Technical Sciences, Professor, Deputy Director, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-76-38 E-mail: alpanasyuk@mail.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-5502-7951">https://orcid.org/0000-0002-5502-7951</a></p>
<p><b>Кузьмина Елена Ивановна</b> — кандидат технических наук, заведующая отделом технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности 119021, Москва, ул. Россолимо, 7 Тел.: +7-499-246-76-38 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-7623-440X">https://orcid.org/0000-0001-7623-440X</a></p>	<p><b>Elena I. Kuzmina</b>, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Grape and Fruit Wine Technology, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-76-38 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-7623-440X">https://orcid.org/0000-0001-7623-440X</a></p>
<p><b>Свиридов Дмитрий Александрович</b> — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности 119021, Москва, ул. Россолимо, 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-8367-3523">https://orcid.org/0000-0001-8367-3523</a> * автор для контактов</p>	<p><b>Dmitriy A. Sviridov</b>, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Technology of Grape and Fruit Wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-8367-3523">https://orcid.org/0000-0001-8367-3523</a> * corresponding author</p>
<p><b>Ганин Михаил Юрьевич</b> — младший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности 119021, Москва, ул. Россолимо, 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0518-1181">https://orcid.org/0000-0003-0518-1181</a></p>	<p><b>Mikhail Yu. Ganin</b>, Junior Researcher, Laboratory of Technology of Grape and fruit Wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo Str., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0518-1181">https://orcid.org/0000-0003-0518-1181</a></p>
<b>Критерии авторства</b>	<b>Contribution</b>
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат.	Authors equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism.
<b>Конфликт интересов</b>	<b>Conflict of interest</b>
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.	The authors declare no conflict of interest.