

УДК 43.061

**К. А. Дроздов, Т. С. Вшивкова**

## ВЫЯВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАТОВ МЁДА МЕТОДОМ ЯДЕРНО-МАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В статье изложены примеры исследования натурального и фальсификатного мёда с помощью современных методов ядерно-магнитной спектроскопии, приведены  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры исследованных образцов.

*Ключевые слова:* ЯМР-спектроскопия, натуральный мёд, фальсификаты, проблемы пчеловодства.

DOI: 10.24412/2227-1384-2020-10035

Пчелиный мёд является ценным природным пищевым продуктом, содержащим около 300 важных питательных веществ (углеводы, белки, минеральные соли, витамины, ферменты и другие) и характеризуется антибактериальными, фармакологическими, иммунологическими свойствами. Стабильный высокий спрос часто приводит к фальсификации мёда, обнаружить которую можно лишь лабораторными методами исследования. Качество мёда в России регламентируется требованиями ГОСТ 19792-2001 «Мёд натуральный. Технические условия» и оценивается органолептическими, микроскопическими и измерительными методами. Органолептическое исследование позволяет установить цвет, аромат, консистенцию, вкус, наличие посторонних веществ, брожение меда. Физико-химические методы определяют содержание воды, инвертированных сахаров, сахарозы, диастазы, кислотность, количество оксиметилфурфузола [1; 2; 4]. В последнее время получило развитие современное направление исследования качества мёда с помощью методов ядерно-магнитной спектроскопии.

Пчелиный мёд можно, как и воду, назвать субстанцией, о которой известно практически всё (химический состав, физические и химические характеристики), но по-прежнему в «медовых» исследованиях остаётся ещё много вопросов.

---

**Дроздов Константин Анатольевич** — кандидат биологических наук, научный сотрудник (Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, Владивосток, Россия);  
e-mail: drovsh@yandex.ru.

**Вшивкова Татьяна Сергеевна** — доктор биологических наук, старший научный сотрудник, доцент (Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Дальневосточный государственный университет, Владивосток, Россия);  
e-mail: vshivkova@biosoil.ru, vshivkova.tse@dvfu.ru.

© Дроздов К. А., Вшивкова Т. С., 2020

---

Использование мёда в пищу и для других целей имеет долгую историю. Самые ранние упоминания о лечебном использовании мёда находятся на шумерских глиняных табличках, найденных в долине Евфрата. Это наиболее давний известный рецепт в мёдотерапии, датируемый 2100–2000 гг. до н. э. Несмотря на это, механизмы воздействия мёда на человеческий организм до конца не изучены.

Состав мёда в зависимости от растений, с которых был собран нектар, может значительно отличаться как по составу, количеству микроэлементов, так и по количеству и пропорциям входящих сахаров. В некоторых случаях мёд может быть опасен для здоровья человека и даже самих пчёл. Так, например, мёд рододендрона содержит *гряанотоксин* (англ. – *grayanotoxin*) и при значительном его употреблении в пищу возможен даже летальный исход. Нектар борца аптечного (*Aconitum napellus* L, 1753), содержащий ядовитое вещество *аконитин*, при сборе и ферментации может привести к гибели пчёл.

Столь значительная вариабельность состава пчелиного мёда, зависящая от места расположения пасеки, породы пчёл, погодных явлений и других параметров, делает в ряде случаев практически невозможным стандартизацию мёда. Есть также мнение, что польза для организма от мёда сопоставима с пользой от сахарного сиропа и важна лишь оценка калорийности данного продукта. Доказательством абсурдности подобных суждений являются биохимические исследования мёдов.

Даже если рассмотреть влияние на организм только основных компонентов мёда, а именно моносахаридов фруктозы и глюкозы, то ясно, что их усвоение организмом значительно выше, чем у сахарозы. Полный отказ от сахарозы в пользу моносахаридов не происходит только по причине сложности в получении и дороговизны последних [5].

Существенной проблемой в пчеловодстве, в обороте мёда является большое количество различного вида фальсификаций продуктов пчеловодства [3]. Виды подделок можно разделить на четыре типа: а) синтетический (созданный полностью из разбавленного сахара); б) разбавленный (смесь сахарного сиропа и качественного мёда); в) незрелый (цветочный нектар, не ферментированный пчёлами должным образом); г) сахарный.

Есть несколько путей выявления *синтетического и разбавленного мёда*. Одним из них является рассмотрение мёда на просвет или под микроскопом на предмет наличия цветочной пыльцы в растворе. Этот способ не поможет, если для „улучшения“ качества подделки в сахарный сироп была добавлена цветочная пыльца, стоимость, которой относительно невелика. Один из способов выявления подмеси сахарной патоки – разведение исследуемой субстанции в пропорции 1 к 10 с дистиллированной водой и добавление в полученную смесь несколько капель азотно-кислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). В случае наличия сахарозы в растворе она выпадет в виде белого осадка.

Признаком незрелого мёда является его высокая влажность, выше 18 %. Влажность можно определить с помощью рефрактометра или по оценке плотности мёда. Один литр зрелого мёда весит не менее 1400 граммов. К сожалению, этот метод не позволяет определить, данная влажность мёда была достигнута путём искусственной сушки незрелого мёда или внутри улья самими пчёлами.

Сахарный мёд получается путём подкормки пчелосемей сахарным сиропом во время медосбора. Несмотря на то, что в растительных нектарах содержится значительное количество сахарозы (так, в клевере около 52 %, в кипрее порядка 60 %), после сбора и ферментации этого нектара пчёлами содержание сахарозы не должно превышать 2–3 %. В случае подкормки сахарным сиропом сахароза не перерабатывается должным образом.

Перспективным методом для исследования состава мёда является метод ядерно-магнитной резонансной спектроскопии [6], с помощью которого различные виды фальсификата можно выявить при получении углеродного ЯМР-спектра исследуемого мёда (рис. 1).

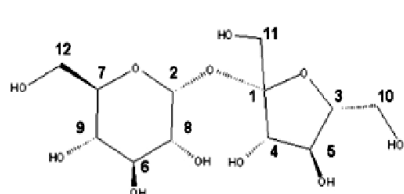
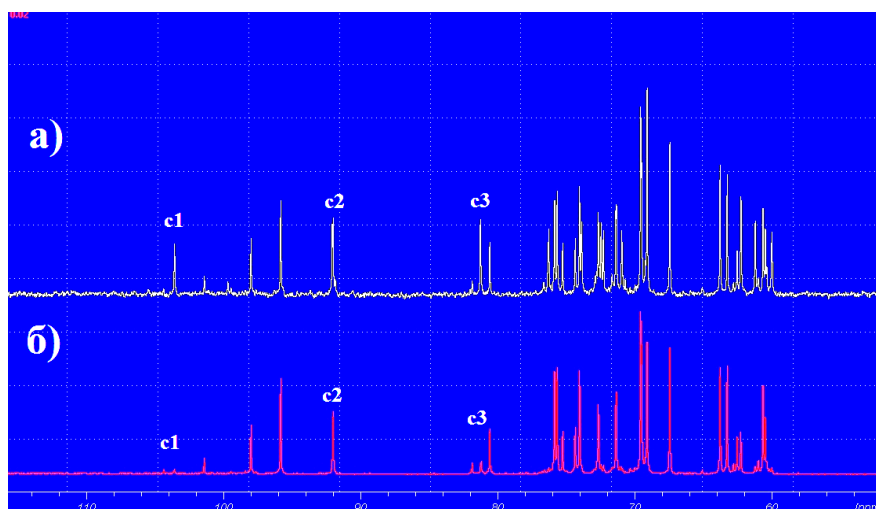


Рис. 1.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры мёда: а) пчелосемья получала подкормку сахарным сиропом; б) мёд, полученный из дикого нектара без сахарной подкормки

Так, на ЯМР-спектре качественного мёда сигнал от сахарозы будет слабым (рис. 1а), а в мёде пчёл, которых искусственно подкармливали мёдом, сигнал от сахарозы будет значительным (рис. 1б). На спектре хорошо видны сигналы от углеродов 1, 2 и 3. По их сигналам легко можно выявить превышение сахарозы выше нормы в мёде. Определение концентрации сахарозы по сигналам от других углеродов молекулы осложнено тем, что они частично или полностью перекрываются сигналами от прочих компонентов мёда.

Ещё одним способом обмана покупателей является искусственное создание многообразия мёда, когда используют недорогой сорт мёда, затем путём добавления ароматизаторов и красителей выдают его за какой-либо другой. Так, известны случаи продажи мёда более дорогого или эксклюзивного, например, из женьшеня (рис. 2).

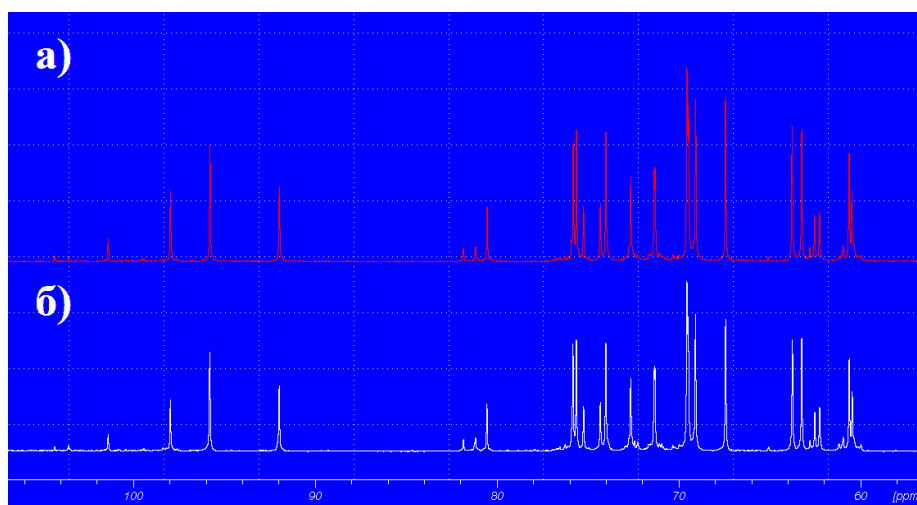


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры мёда: а) липовый мёд; б) липовый мёд, продаваемый под этикеткой оригинального таёжного мёда

На рисунке 2а представлен углеродный ЯМР-спектр липового мёда, на рисунке 2б представлен спектр мёда этого же продавца, но под этикеткой оригинального таёжного мёда. При этом с помощью добавок запах и вкус изначально липового мёда был изменён, но пропорции сахаров в мёде остались прежними (рис. 2).

Натуральный пчелиный мёд может являться не только источником полезных, легко усваиваемых моносахаридов, но и сырьём для получения иных биологически активных веществ природного происхождения, эффективных в мёдотерапии или других областях. Детальное изучение химического состава мёдов важно и при оценке качества мёдов. Использование современных методов исследования, таких как ЯМР анализ, учитывая его высокую информативность, быстроту и лёгкость исполь-

зуюемого способа обработки полученных данных, позволит досконально определять многие особенности мёда, его качество и оперативно выявлять фальсификаты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ангервакс А. Е., Апушинский Е. Г. Применение ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  для анализа состава углеводов мёда // Химия растительного сырья. 1999. № 4. С. 17–23.
2. Барышева Е. С. Особенности физико-химических показателей качества мёда различного ботанического и географического происхождения // Успехи современного естествознания. 2016. № 6. С. 9–13. URL: <http://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35957> (дата обращения: 26.09.2020).
3. Дроздов К. А. Использование инновационных методов химического анализа (ЯМР) для формирования бренда российского мёда на международных рынках // III Международный научно-образовательный форум «Хэйлунцзян – Приамурье»: сборник материалов Международной научной конференции, Россия, Биробиджан, 3 октября 2019 г. Биробиджан: ИЦ ПГУ им. Шолом-Алейхема, 2019. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). С. 174–176.
4. Иванова И. К., Корякина В. В., Шиц Е. Ю., Фёдорова А. И. Применение метода  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии для определения термической преобразованности мёда. Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 153–156.
5. Стоник В. А. Биомолекулы. Владивосток: Дальиздат, 2018. 638 с.
6. Drozdov K. A., Drozdov A. L. Studying with NMR-spectroscopy method of changing of the metabolite composition of *Mesocentrotus nudus* and *Asterina pectinifera* under conditions by hypoxu stress // Abstracts 10th European Conference on Echinoderms, September 16–19, 2019, Moscow, Russia. M.: Borissiak Paleontological Institute RAS, 2019. P. 20.

\* \* \*

Drozdov Konstantin A.<sup>1</sup>, Vshivkova Tatyana S.<sup>2</sup>**DETECTION OF COUNTERFEIT HONEY BY NUCLEAR MAGNETIC SPECTROSCOPY**<sup>1</sup>Pacific Institute of Bioorganic Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia;<sup>2</sup>Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity FEB RAS, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia)

The article presents examples of studies of natural and counterfeit honey using modern methods of nuclear magnetic spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the studied samples are described.

**Keywords:** NMR spectroscopy, natural and counterfeit honey, the problems of beekeeping.

DOI: 10.24412/2227-1384-2020-10035

## REFERENCES

1. Angervaks A. E., Apushkinsky E. G. Application of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy for composition analysis honey carbohydrates [Primeneniye YAMR-spektroskopii  $^{13}\text{C}$  dlya analiza sostava uglevodov moda], *Khimiya rastitel' nogo syr' ya*, 1999, no. 4, pp. 17–23.
2. Barysheva E. S. Features physical and chemical indicators of quality of honey of various botanical and geographic origin [Osobennosti fiziko-khimicheskikh pokazateley kachestva moda razlichnogo botanicheskogo i geograficheskogo proiskhozhdeniya],

- Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, 2016, no. 6, pp. 9–13. Available at: <http://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35957> (date of request: 26.09.2020).
3. Drozdov K. A. The use of innovative methods of chemical analysis (NMR) for the formation of a brand of Russian honey on international markets [Ispol'zovaniye innovatsionnykh metodov khimicheskogo analiza (YAMR) dlya formirovaniya brenda rossiyskogo moda na mezhdunarodnykh rynkakh], III *Mezhdunarodnyy nauchno-obrazovatel'nyy forum «Kheyluntszyan – Priamur'ye»: sbornik materialov Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, Rossiya, Birobidzhan, 3 oktyabrya 2019 g.* (III International Scientific and Educational Forum "Heilongjiang – Amur Region": collection of materials of the International Scientific Conference, Russia, Birobidzhan, October 3, 2019) Birobidzhan, 2019, 1 electron. wholesale disc (CD-ROM), pp. 174–176.
  4. Ivanova I. K., Koryakina V. V., Shitz E. Yu., Fyodorova A. I. Application of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy to determine the thermal transformation of honey [Primeneniye metoda  $^{13}\text{C}$  YAMR-spektroskopii dlya opredeleniya termicheskoy preobrazovannosti moda], *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 4, pp. 153–156.
  5. Stonik V. A. *Biomolekuly* (Biomolecules), Vladivostok, Dalizdat Publ., 2018. 638 p.
  6. Drozdov K. A., Drozdov A. L. Studying with NMR-spectroscopy method of changing of the metabolite composition of *Mesocentrotus nudus* and *Asterina pectinifera* under conditions by hypoxia stress, *Abstracts 10th European Conference on Echinoderms (September 16 – 19, 2019, Moscow, Russia)*, Moscow, Borissiak Paleontological Institute RAS Publ., 2019, pp. 20.

\* \* \*