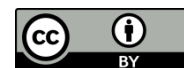


Научная статья
УДК 543.424:664.1

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641>



Оптические свойства мёдов: методы ИК-Фурье спектроскопии и рефрактометрии

Алла Павловна Нечипоренко*, Ольга Сергеевна Везо**,
Ульяна Юрьевна Нечипоренко***, Людмила Валерьевна Плотникова**,
Вера Евгеньевна Ситникова*, Полина Ильинична Украинцева*,
Петр Петрович Плотников**

*Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

**Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

***Независимая лаборатория «ИНВИТРО СПб.», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Нечипоренко Алла Павловна, allanech2512@yandex.ru

Аннотация. Методами инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, рефрактометрии и биохимического анализа проведено исследование 115 образцов мёда разного ботанического вида, географического происхождения и года сбора (2019–2021 гг.). Исследовались образцы исходных мёдов в жидком и закристаллизованном состоянии. В качестве вспомогательных веществ были использованы кристаллические препараты D-глюкопиранозы (глюкозы), D-фруктопиранозы (фруктозы), их 40%-ые растворы и инвертированный сахар. Методом биохимического анализа определено содержание глюкозы в выборке мёдов. На основании полученных данных установлена связь между результатами биохимического анализа и рефрактометрии (показатель преломления, содержание инвертированных сахаров, влажность). Получены уравнения, позволяющие оценить содержание глюкозы и фруктозы в мёдах по рефрактометрическому показателю. Исследование мёдов методом ИК-спектроскопии показало, что весь набор исследованных образцов мёдов, независимо от ботанического вида и географии их происхождения, может быть представлен тремя группами с преобладанием: I – глюкозы, II – фруктозы и III – переходная, с близким содержанием двух моносахаридов. Это позволило идентифицировать полосы, обусловленные α - и β -пиранозными формами глюкозы и фруктозы, а также оценить характер их изменения в зависимости от соотношения обоих моносахаридов в мёдах в результате их кристаллизации. Отмечено, что соотношение моносахаридов предопределяет не только устойчивость жидкокристаллической структуры мёдов и скорость кристаллизации, но и их оптические, биохимические, пищевые свойства, которые важны для предпочтительного использования мёдов в медицинской и фармакопейной практике, диетологии, косметологии.

Ключевые слова: монофлерные и полифлерные мёды, моносахариды, α - и β -пиранозные формы, оптические свойства, Фурье ИК-спектроскопия, рефрактометрия

Для цитирования: Нечипоренко А. П., Везо О. С., Нечипоренко У. Ю., Плотникова Л. В., Ситникова В. Е., Украинцева П. И., Плотников П. П. Оптические свойства мёдов: методы ИК-Фурье спектроскопии и рефрактометрии // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 4. С. 627–641. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641>.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Optical properties of honey: FTIR spectroscopy and refractometry

Alla P. Nechiporenko*, Olga S. Vezo**, Ulyana Yu. Nechiporenko***,
Liudmila V. Plotnikova**, Vera E. Sitnikova*, Polina I. Ukraintseva*,
Petr P. Plotnikov**

*National research University of information technology, mechanics and optic,
St. Petersburg, Russian Federation

© Нечипоренко А. П., Везо О. С., Нечипоренко У. Ю., Плотникова Л. В., Ситникова В. Е., Украинцева П. И.,
Плотников П. П., 2021

**St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation.

***Independent laboratory "INVITRO SPb.", St. Petersburg, Russian Federation

Corresponding author: Alla P. Nechiporenko, allanech2512@yandex.ru

Abstract. 115 samples of honey of various botanical types, geographical origin and harvest year (2019–2021) were analysed using attenuated total reflection infrared spectroscopy of impaired total reflection, refractometry and biochemical analysis. Initial honey samples in liquid and crystallised states were investigated. Crystalline D-glucopyranose (glucose), D-fructopyranose (fructose), their 40% solutions and invert sugar were used as auxiliary substances. Biochemical analysis was used to determine the glucose content in honey samples. Based on the obtained data, a relationship between the results of biochemical analysis and refractometry (refractive index, the content of invert sugars, humidity) was established. We deduced equations that allow the content of glucose and fructose in honey to be evaluated by the refractive index. Studying honey by IR spectroscopy showed that all investigated samples, regardless of the botanical and geographical origins, can be classified into three groups dominated by: I – glucose, II – fructose and III – mixed, with a close content of two monosaccharides. This allowed the bands characteristic of α - and β -pyranose forms of glucose and fructose to be identified, as well as the nature of their changes depending on the ratio of both monosaccharides in honey as a result of their crystallisation to be assessed. It is noted that the ratio of monosaccharides determines not only the stability of the liquid crystal structure and crystallisation rate in honey but also their optical, biochemical and nutritional properties, which are important for the preferred use of honey in medical and pharmacopoeial practice, dietetics and cosmetology.

Keywords: monofloral and polyfloral honey, monosaccharides, α - and β -pyranose forms, optical properties, FTIR spectroscopy, refractometry

For citation: Nechiporenko A. P., Vezo O. S., Nichiporenko U. Yu., Plotnikova L. V., Ukraintseva P. A., Ukraintseva P. I., Plotnikov P. P. Optical properties of honey: FTIR spectroscopy and refractometry. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(4):627-641. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641>.

ВВЕДЕНИЕ

Пчелиный мед – один из сложнейших естественных продуктов растительно-животного происхождения, результат превращения нектара в организме рабочей пчелы при различных физиологических и физико-химических процессах¹ [1]. Как уникальный дар природы мед с древнейших времен используется народами всех культур не только как сладкий и питательный пищевой продукт, но и как лечебное средство с широким спектром действия в официальной и народной медицине, фармакопее, диетологии, косметологии [2–7]. Известны сотни препаратов и лекарственных форм, содержащих мед.

Специфические особенности биохимического действия меда, позволяющие ему проявлять свои целебные свойства, обусловлены многообразием активных компонентов, гармонично сочетающихся между собой, что также дает возможность человеческому организму усваивать мед практически на 100% [8, 9]. В составе меда обнаружено более четырехсот различных компонентов: минеральные вещества; сахара; ферменты; amino-, жирные, насыщенные и полиненасыщенные кислоты; флавоноиды; витамины. Однако процентный и химический состав меда непостоянен и зависит от множества факторов, влияющих на его пищевую, лечебно-профилактическую и биологическую ценность. К ним относятся: ботанический вид медоносных

растений, с которых собран нектар, географический регион и состав почвы, на которой они произрастают; погодные и климатические условия (температура, влажность и др.), время сбора (весенний, летний или осенний); содержание, уход, физиологическое состояние и порода пчел [10, 11]. Кроме того, мед – это изменчивый живой продукт. За время, проходящее от сбора нектара до извлечения меда из сот и при дальнейшем хранении, в нем происходит ряд химических процессов, изменяющих его свойства. Однако основные группы веществ в составе меда характерны и постоянны.

В общем случае мед подразделяют на цветочный и падевый. Цветочный мед классифицируют по ботаническому виду растительных медоносов [2]:

– монофлерный мед – мед, основная часть которого (от 40%) получена с одного вида растений. Обычно ему придают название этого растения – липовый, акациевый, каштановый, кипрейный, гречишный и т.д.;

– полифлерный мед – это мед, собранный с растений разного вида. Название полифлерного меда как правило связано с видом медоносных угодий: луговой, степной, полевой, лесной, горный, таежный, цветочный, разнотравье. Часто монофлерные и полифлерные меды классифицируют по району их сбора (дальневосточный липовый, башкирский липовый, сибирский ки-

¹Козин Р. Б., Лебедев В. И., Иренкова Н. В. Биология медоносной пчелы: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Зоотехния» и «Ветеринария». СПб.: Лань, 2007. 320 с.

прейный, алтайское горное разнотравье и т.д.).

Частным случаем полифлерных медов являются натуральные смешанные меды, собранные пчелами с одновременно цветущих растений (шалфей и липа, каштан и акация) и искусственно смешанные. На крупных заготовительных пунктах, подготавливающих к продаже большие партии меда, производят так называемое купажи́рование меда, то есть смешивание его отдельных видов и сортов. По консистенции мед бывает жидкий, густоватый или закристаллизовавшийся.

Независимо от ботанического вида меда, района и времени сбора веществами, составляющими его основу, являются углеводы, на 80–90% представленные двумя моносахаридами – глюкозой и фруктозой. Их свойства и соотношение определяют основные качества меда: сладость, питательную ценность, способность к кристаллизации, гигроскопичность и т.д. Процентное соотношение глюкозы и фруктозы зависит не только от вида растения, но и от географии его произрастания, погодных условий. Хотя и в небольших количествах в меде содержатся сахароза, мальтоза, трегалоза, декстрины и др. Состав меда по моно- и дисахаридам значительно колеблется и на различных стадиях его созревания и стабилизации в процессе хранения. Поэтому данные по составу сахаров меда обычно приводят в определенном интервале.

Натуральный мед нередко является объектом фальсификации, способы которой довольно многочисленны и разнообразны [12, 13]. В работах ученых разных стран выявлению фальсификата уделено много внимания. Для определения качества меда применяют органолептические, химические, физические и физико-химические методы² (хроматография, рефрактометрия, УФ- и ИК-спектроскопия, ЯМР, калориметрия, поляриметрия, микроскопия, реология, и др.), позволяющие измерять коэффициенты преломления и рефракции, кислотность, вязкость, влажность, микроэлементный, пыльцевый, вещественный и углеводный составы, содержание инвертированных сахаров, глюкозы и фруктозы, антибиотиков, пестицидов, диастазное число, пиранозно-фуранозную и вторичную структуры углеводных ингредиентов и другие параметры [14–17].

В последние годы появилось значительное количество публикаций по исследованию натуральных и фальсифицированных медов³ разного ботанического вида и географического (регионального) происхождения с использованием наряду с методами ЯМР метода ИК-спектроскопии нарушенного

полного внутреннего отражения (ИКС НПВО) как высокочувствительного и информативного метода при изучении углеводов [15–20].

Однако при этом в опубликованных работах имеются значительные разночтения и неоднозначность в интерпретации природы спектральных полос.

Цель данной работы состояла в исследовании методами ИКС НПВО, рефрактометрии и биохимического анализа серии отечественных полифлерных и монофлерных медов разного ботанического вида, географического происхождения и времени сбора на содержание глюкозы и фруктозы и спектральную проявленность их α - и β -пиранозных форм в зависимости от соотношения двух основных моносахаридов в составе образцов жидкого и закристаллизованного меда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись 115 образцов монофлерных и полифлерных медов разного ботанического вида и географического происхождения, собранных в 2019–2021 гг., приобретенных на пасеках, в специализированных магазинах («Медовый дом», «Матушка пчела», «Пчеловодство»), в Союзе пасечников, на ярмарках «Медовый спас». Исследовались образцы жидких и закристаллизованных медов. В качестве вспомогательных веществ рассматривались кристаллические препараты D-глюкопиранозы (Химреактив, Россия), D-фруктопиранозы (Sigma Aldrich, США), их 40%-ые растворы и тримоллин (сахар инвертный кондитерский, Cremesuc, Бельгия).

Колебательные спектры (32 скана) образцов медов, инвертсахара, растворов и сухих препаратов моносахаридов получали на Фурье-спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с алмазным НПВО элементом в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹. Перед исследованием растворы моносахаридов сушили при комнатной температуре в течение 10–12 ч на предметных стеклах, избегая кристаллизации. Рефрактометрические показатели образцов медов (показатель преломления – n_D ; содержание инвертированных сахаров, %; влажность, %) снимали на цифровом рефрактометре Abbemat WR/MW (Anton Paar, Австрия) при длине волны 589,3 нм («Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», Научный парк СПбГУ). Содержание глюкозы (%) в выборке образцов медов определяли в медицинском центре «ИНВИТРО СПб» на биохимическом анализаторе BA-400 (Испания) глюкозооксидазным методом, представленным в учебном пособии «Клиническая лабораторная диагностика»⁴, с реактивами Biosystems. Содержание фруктозы (%)

²ГОСТ Р 52451-2005. Меды монофлерные. Технические условия; ГОСТ Р 54644-2011. Мед натуральный. Технические условия; ГОСТ 31774-2012. Мед. Рефрактометрический метод определения воды.

³Заикина В.И. Экспертиза меда и способы обнаружения его фальсификации: учеб пособие. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Дашков и К^о, 2012. 168 с.

⁴Кишкун А.А. Клиническая лабораторная диагностика: учеб. пособие для медицинских сестер. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 976 с.

в мёдах оценивали по разности суммы инвертированных сахаров и глюкозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 сведены данные по рефрактометрическим показателям – показатель преломления (n_D , $\lambda=589,3$ нм), массовая доля инвертированных сахаров, влажность выборки образцов моно- и полифлерных мёдов разного ботанического вида, географического происхождения и времени сбора.

Как следует из представленных в табл. 1 данных, образцы мёдов даже одного ботанического вида, региона и года сбора заметно различаются по всем курируемым параметрам. Наименьший разброс по рефрактометрическим показателям отмечен для каштановых мёдов и белой акации (Краснодарский край, 2019–2021 гг.). Графическая

обработка рефрактометрических данных показала линейную связь между показателем преломления и массовой долей инвертированных сахаров, а также влажностью исследованных объектов (рис. 1, а).

Увеличению показателя преломления мёда отвечало повышение в нем содержания инвертированных сахаров и снижение влажности. Это послужило основанием для проведения анализа выборки мёдов независимым биохимическим методом на содержание в них массовой доли глюкозы ($m_{г\text{л}}$, %). Содержание фруктозы ($m_{ф\text{р}}$, %) находили по разнице массовых долей инвертированных сахаров и глюкозы согласно следующему выражению:

$$m_{ф\text{р}} = m_{\text{инверт.сах}} - m_{г\text{л}}$$

Таблица 1. Рефрактометрические и расчетные показатели мёдов

Table 1. Refractometric and calculated indicators of honey

Номер образца	Мёд	n_D , 589,3 нм	Инверт. сахара, (%)	Глюкоза, % (расч.)	Фруктоза, % (расч.)	Влажность, %	Географическое происхождение, год сбора
Монофлерные мёды							
1	Акация бел	1,49686	84,61	31,09	53,52	15,87	Краснодар, 2019
2	Акация бел	1,49702	84,68	30,90	53,77	15,81	Воронеж, 2020
3	Акация бел	1,49417	83,52	34,23	49,26	16,93	Краснодар, 2021
4	Акация бел	1,49179	82,55	37,04	45,49	17,87	Краснодар, 2021
5	Вересковый	1,48752	80,80	42,05	38,73	19,57	Ленингр. обл. 2020
6	Гречишный	1,49658	84,50	31,42	53,07	15,99	Оренбург, 2020
7	Гречишный	1,48776	80,90	41,77	39,11	19,47	Орловская обл., 2020
8	Гречишный	1,49724	84,77	30,64	54,12	15,73	Алтай, 2021
9	Гречишный	1,49127	82,34	37,65	44,67	18,07	Орловская обл. 2021
10	Гречишный	1,49055	82,04	38,50	43,53	18,36	Оренбург, 2020
11	Донниковый	1,48704	80,60	42,62	37,97	19,76	Псков, 2020
12	Донниковый	1,49526	83,96	33,00	50,98	16,50	Самара, 2020
13	Каштановый	1,49565	84,12	32,51	51,60	16,35	Краснодар, 2021
14	Каштановый	1,49323	83,13	35,35	47,77	17,30	Краснодар, 2020
15	Каштановый	1,49390	83,41	34,57	48,83	17,04	Краснодар, 2020
16	Кипрейный	1,49686	84,61	31,09	53,52	15,88	Ульяновск, 2021
17	Кориандровый	1,49585	84,20	32,29	51,90	16,27	Краснодар, 2021
18	Лавандовый	1,49158	82,47	37,29	45,16	17,95	Крым, 2020
19	Липовый	1,49443	83,63	33,94	49,67	16,83	Краснодар, 2021
20	Липовый	1,48904	81,43	40,27	41,14	18,96	Дальний Восток, 2020
21	Липовый	1,49351	83,25	35,02	48,21	17,19	Ленингр. обл. 2020
22	Подсолнечник	1,49102	82,24	37,95	44,27	18,17	Краснодар, 2021
23	Черноклен	1,49232	82,76	36,42	46,33	17,66	Воронеж, 2020
24	Шалфейный	1,49098	82,21	38,00	44,21	18,19	Воронеж, 2020.
25	Шалфейный	1,49135	82,37	37,56	44,79	18,04	Белгород, 2021
26	Эвкалиптовый	1,48795	80,98	41,55	39,41	19,39	Абхазия, 2020
27	Эспарцетовый	1,49253	82,85	36,17	46,66	17,57	Алтай, 2021
Полифлерные мёды							
28	Горный	1,49373	83,34	34,77	48,56	17,10	Карачаево-Черкесс.
29	Диких пчел	1,49356	83,27	34,97	48,28	17,17	Башкирия, 2020
30	Лесной	1,49298	83,04	35,64	47,37	17,39	Минер. воды, 2020
31	Лесной	1,49665	84,53	31,34	53,18	15,96	Минер. воды, 2021
32	Луговой	1,48800	81,00	41,47	39,49	19,37	Белгород, 2021,
33	Майский	1,49000	81,82	39,15	42,66	18,58	Краснодар, 2021
34	Разнотравье	1,49035	81,96	38,73	43,21	18,44	Псков, 2020
35	Разнотравье	1,49740	84,83	30,46	54,37	15,66	Оренбург, 2021
36	Разнотравье	1,49580	84,18	32,34	51,84	16,29	Ленингр. обл. 2021
37	Разнотравье	1,49006	81,84	39,08	42,75	18,56	Амурск. обл, 2020
38	Разнотравье	1,48804	81,05	41,45	39,55	19,36	Горный Алтай, 2020
39	Степной	1,48545	79,94	44,49	35,45	20,40	Саратов, 2019
40	Цветочный	1,49052	82,03	38,54	43,48	18,37	Мордовия, 2020
41	Цветочный	1,48954	81,62	39,69	41,93	18,77	Новгород, 2021

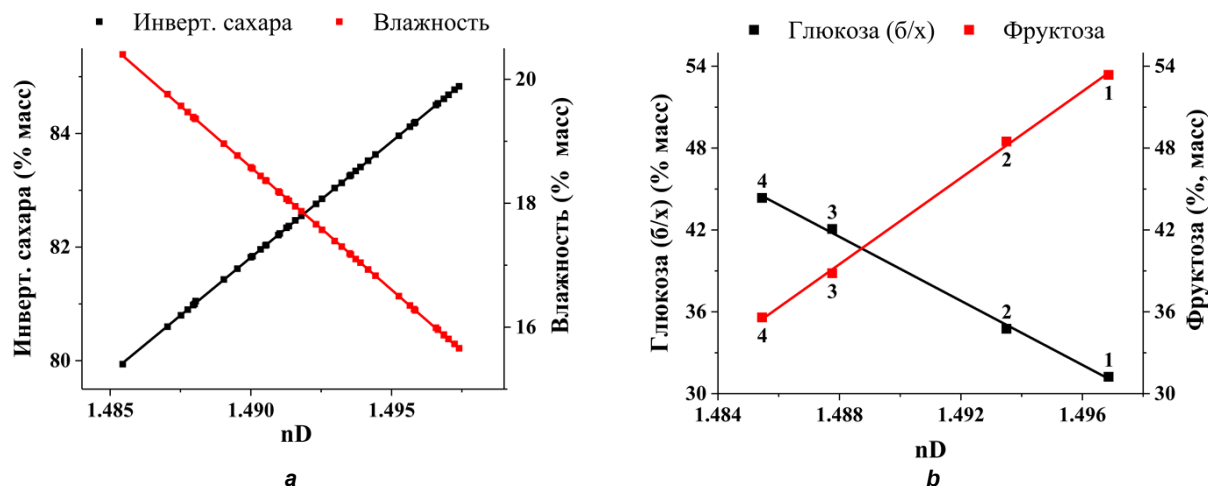


Рис. 1. Зависимость: а – содержания инвертированных сахаров и влажности; б – содержания фруктозы и глюкозы от показателя преломления меда
1 – степного; 2 – гречишного; 3 – каштанового; 4 – акации белой

Fig. 1. Dependencies: а – inverted sugars content and humidity; б – fructose and glucose content and refractive index of honey:
1 – steppe; 2 – buckwheat; 3 – chestnut; 4 – white acacia

Измеренные биохимические значения содержания глюкозы и рассчитанные значения содержания фруктозы для выборки монофлерных медов, а также соответствующие рефрактометрические показатели представлены в табл. 2.

При графической обработке полученные данные также показали линейные, но противоположно направленные зависимости массовой доли для обоих моносахаридов от показателя преломления меда (рис. 1, б). Причем уменьшению содержания глюкозы в меде, кристаллизующейся, в отличие от фруктозы, с двумя молекулами воды, отвечает снижение его влажности. Обратный эффект дают меды с более высоким содержанием фруктозы. С увеличением именно содержания фруктозы возрастает показатель преломления меда. Это позволило получить уравнения для оценки массовой доли (m , %) глюкозы и фруктозы в медах по их показателю преломления (n_D) и рассчитать содержание моносахаридов во всей совокупности исследуемых медов (рис. 2, а, см. табл. 1):

$$m_{\text{гл}}, (\text{б/х, \% масс.}) = 1788,659 - 1174,17 \cdot n_D;$$

$$m_{\text{фр}} (\% \text{ масс.}) = -2316,11 + 1583,065 \cdot n_D.$$

Также удалось оценить их соотношение ($m_{\text{фр}}/m_{\text{гл}}$) в медах (рис. 2, б) и разделить весь ассортимент образцов на две группы: I – с повышенным содержанием глюкозы, и II – с повышенным содержанием фруктозы, и рассчитать содержание моносахаридов во всей совокупности исследуемых медов (см. табл. 1, рис. 2, а): отношению $m_{\text{фр}}/m_{\text{гл}}=1$ соответствовало $n_D = (1,4888 \pm 0,0001)$, при $m_{\text{гл}} = m_{\text{фр}} = (41,0 \pm 0,5)\%$.

Исследованию медов методом ИКС НПВО предшествовал анализ глюкозы и фруктозы в кристаллическом состоянии и в виде водных 40%-х растворов, полученных при комнатной температуре. Концентрация 40% выбрана как усредненная и близкая к концентрации глюкозы и фруктозы в составе натуральных медов. Известно⁵ [21], что данные моносахариды кристаллизуются преимущественно в одной из циклических пиранозных форм, имеющих конформацию «кресла»: для глюкозы характерна α -глюкопиранозная, а для фруктозы – β -фруктопиранозная формы как энергетически наиболее устойчивые.

Таблица 2. Результаты биохимического и рефрактометрического анализа выборки полифлерных и монофлерных медов

Table 2. Results of biochemical and refractometric analysis of polyfloral and monofloral honeys

Мед	Глюкоза (б/х), % масс.	n_D	Инвертируемые сахара, % масс.	Фруктоза, % масс.	Влажность, % масс.
Степной	44,35	1,48545	79,94	35,59	20,40
Гречишный	42,07	1,48776	80,90	38,83	19,47
Каштановый	34,76	1,49350	83,24	48,48	17,20
Акации бел.	31,24	1,49686	84,61	53,37	15,87

⁵Северин Е. С., Алейникова Т. Л., Осипов Е. В., Силаева С. А. Биологическая химия: учебник для студентов медицинских вузов. 3-е изд., испр. М.: ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство», 2017. 496 с.

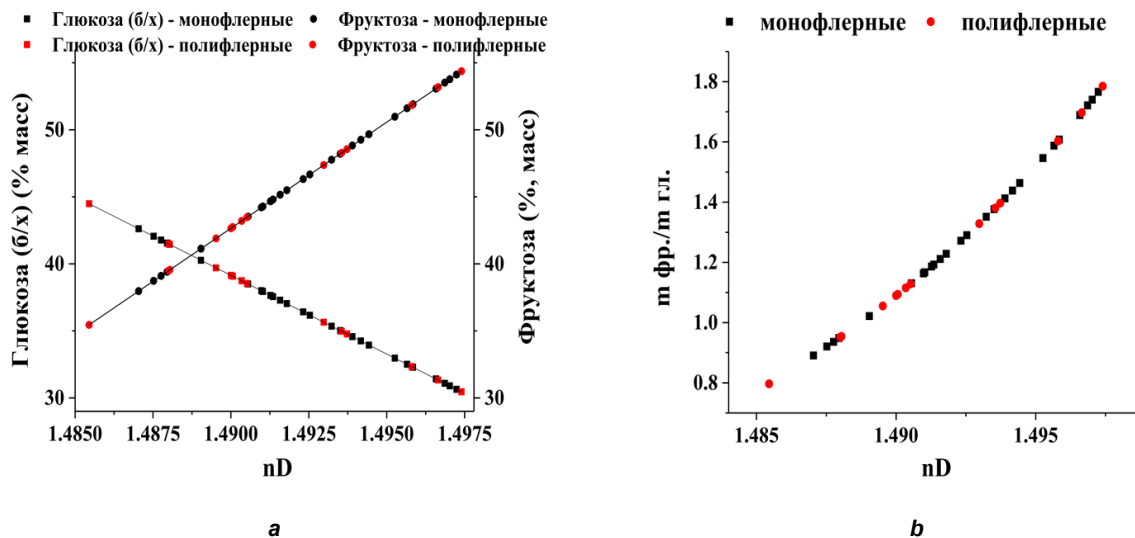


Рис. 2. Зависимость: а – содержания глюкозы и фруктозы;
б – соотношения их массовых долей m_{fr}/m_{gl} в моно- и полифлерных мёдах от показателя преломления

Fig. 2. Dependences: а – glucose and fructose content;
б – ratio of their mass fractions m_{fr}/m_{gl} in mono- and polyfloral honey on the refractive index

Инфракрасный спектр основных структурных группировок углеводов расположен в области $1500\text{--}750\text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания C–O, C–O–C, C–C, C–OH, CH_2 -связей. На рис. 3, а приведены фрагменты наиболее информативного диапазона ($1200\text{--}750\text{ см}^{-1}$) ИК-спектров кристаллических препаратов α -глюкопиранозы и β -фруктопиранозы, говорящие о существенной разнице в положении практически всех регистрируемых полос в анализируемом частотном интервале. В спектре кристаллической α -глюкопиранозы левая ветвь глобальной полосы с максимумом 1009 см^{-1} (C–O) структурирована полосами 1020 и 1046 см^{-1} . В более высокочастотной области наблюдается серия дифференцированных полос в положении $1072, 1093, 1107, 1124, 1154\text{ см}^{-1}$.

В области более низких частот – слабоинтенсивные полосы – $925, 915, 851, 770\text{ см}^{-1}$, из которых полоса 915 см^{-1} отвечает колебаниям C–C-связей α -формы пиранозного кольца глюкозы, а полосы 851 и 770 см^{-1} , соответственно, их асимметричным и симметричным колебаниям. При растворении кристаллическая α -глюкопираноза частично переходит в свой более устойчивый в растворах таутомерный изомер β -глюкопиранозу. Их соотношение зависит от концентрации мономера, pH и температуры раствора. Для спектра раствора глюкозы (рис. 3, б) характерно сохранение максимума 1009 см^{-1} глобальной полосы и появление мало интенсивного, но стабильного по положению дублета $915/898\text{ см}^{-1}$, в котором появление полосы 898 см^{-1} обязано формированию в растворах ее β -пиранозной конформации. С левой стороны глобального максимума число полос заметно сокращается, но отмечено, что полосы $1072, 1020, 1009,$

$915, 770\text{ см}^{-1}$, присутствующие в спектре кристаллической глюкозы, сохраняют свое положение в спектре раствора, что указывает на устойчивость конформационных состояний α -глюкопиранозы. Следует отметить, что полоса 851 см^{-1} в спектре кристаллической глюкозы смещается в положение 845 см^{-1} при ее растворении и наблюдается дифференциация полосы 988 см^{-1} на правой ветви глобального максимума, обусловленные ее β -глюкопиранозной формой.

Основу спектра кристаллической β -фруктопиранозы (рис. 3, а) составляет широкая полоса с максимумом при 1048 см^{-1} (C–O–C) и дифференцированными полосами 1093 и 1076 см^{-1} на ее левой ветви (см. рис. 3, а). В более высокочастотном диапазоне наблюдаются полосы $1176, 1146, 1136\text{ см}^{-1}$. В низкочастотном диапазоне – интенсивная полоса 976 см^{-1} (C–O), слабые полосы $923, 817, 782$ и дублет $874/866\text{ см}^{-1}$. При растворении кристаллической фруктозы (см. рис. 3, б) спектр поглощения существенно меняется, оставляя неизменным лишь максимум 1048 см^{-1} . В спектре 40%-го раствора фруктозы выделяется тройная полоса $917/896/866\text{ см}^{-1}$, в составе которой полосы 917 и 896 см^{-1} , накладываются на полосы глюкозы 915 и 898 см^{-1} , так же, как и у глюкозы, отвечают колебаниям ее α - и β -пиранозных колец, а полосы 866 и 777 см^{-1} – асимметричным и симметричным колебаниям их C–C-связей. Следует отметить формирование в спектре растворенной фруктозы характерного дублета средней интенсивности – $976/964\text{ см}^{-1}$, также стабильного по положению независимо от концентрации и температуры, который может быть связан с колебаниями C–O связей ее α - и β -пиранозных структур соответственно.

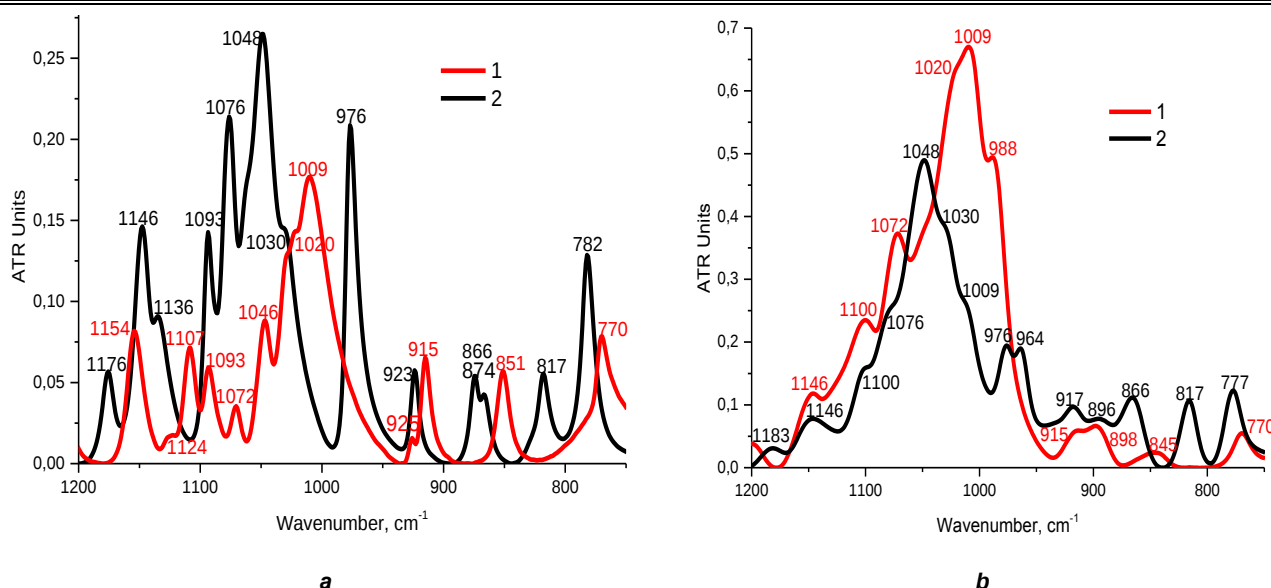


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров моносахаридов в области 1200–750 cm^{-1} :
а – кристаллических; б – 40%-х растворов (20–22 °С); 1 – α-глюкозы, 2 – β-фруктозы

Fig. 3. Fragments of monosaccharides IR-spectra in the region of 1200–750 cm^{-1} :
а – crystalline; б – 40% solutions (20–22 °C); 1 – α-glucose, 2 – β-fructose

Исследование образцов меда методом ИКс НПВО показало существенный разброс оптических характеристик как для полифлерных медов, так и в пределах одного ботанического вида (гречишные, липовые, каштановые, акациевые, донниковые и др.). На примере серии образцов монофлерных гречишных и полифлерных медов разного географического происхождения на рис. 4 представлены типичные для медов фрагменты спектров в области 1175–750 cm^{-1} и отме-

ченный разброс по структуре и форме как глобальной углеводной полосы (1175–950 cm^{-1}), так и серии полос низкой интенсивности в области 950–750 cm^{-1} . Уже первые ИК-спектры медов, независимо от вида, типа и агрегатного состояния, позволили отметить, что общий вид глобальных полос (1175–950 cm^{-1}) в спектрах рассматриваемых медов очень близок по форме к данной полосе в спектрах 40%-х растворов моносахаридов (см. рис. 2, б).

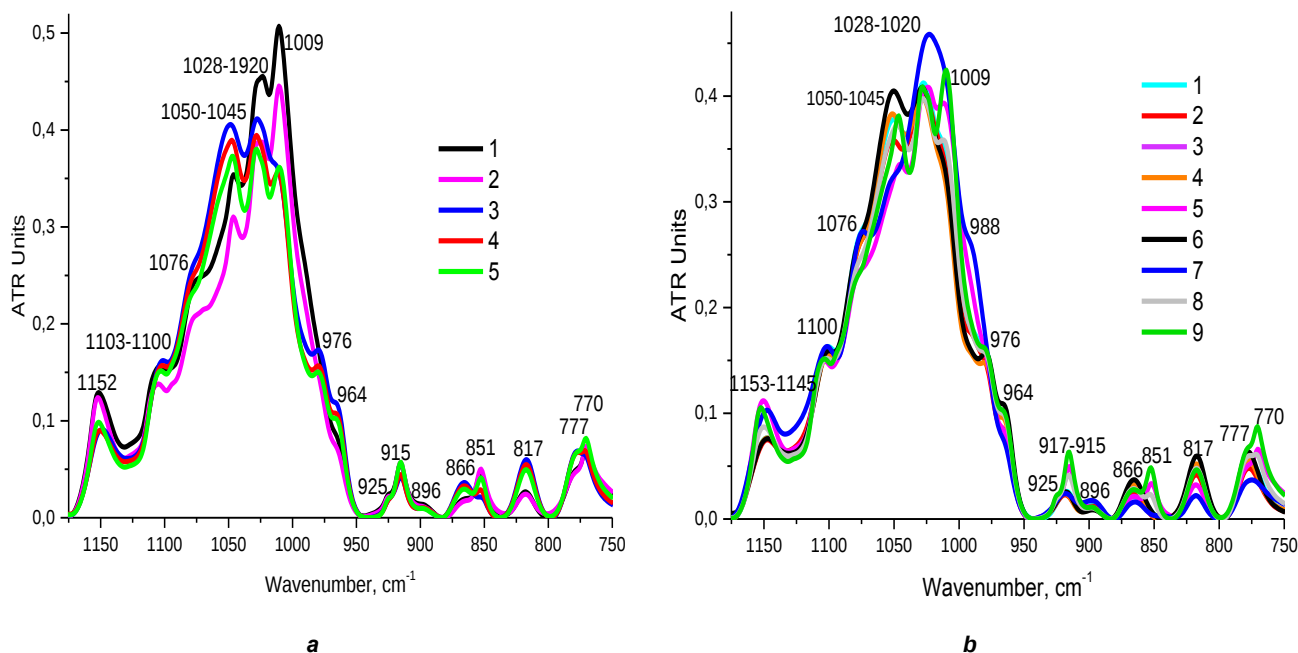


Рис. 4. Фрагменты (1175–750 cm^{-1}) ИК-спектров моно- и полифлерных медов:
а – гречишных; б – полифлерных: 1 – горный, 2 – разнотравье (Псков), 3 – лесной, 4 – майский, 5 – степной, 6 – диких пчел, 7 – цветочный-1, 8 – цветочный-2, 9 – луговой

Fig. 4. Fragments (1175–750 cm^{-1}) of mono- and polyfloral honey IR-spectra:
а – buckwheat; б – polyfloral: 1 – mountain, 2 – grass (Pskov), 3 – wood, 4 – may, 5 – steppe, 6 – wild bees, 7 – flower-1, 8 – flower-2, 9 – meadow

Однако по положению основного максимума и структуре обеих ветвей этой полосы спектры медов существенно отличаются, что особенно заметно по спектрам монофлерных гречишных медов. Высокая интенсивность максимума 1009 см^{-1} для первых двух образцов гречишного меда (рис. 4, а) указывает на преобладающее содержание в них глюкозы. Напротив, в спектрах образцов 3–5 данная полоса падает по интенсивности, но при этом растет интенсивность полосы 1048 см^{-1} на левой ветви, что подтверждает фактическое преобладание фруктозы. Причем с увеличением содержания глюкозы имеет место ее смещение в низкочастотную область из положения 1050 в положение 1045 см^{-1} . Остальные полосы с «плавающими» максимумами на левой ветви глобальной полосы являются общими для спектров всех гречишных медов;

В спектре образца 7 (см. рис. 4, б) полоса $1028\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ характерна для жидких медов с повышенным содержанием глюкозы, индивидуальная полоса которой 1009 см^{-1} входит в ее состав, проявляясь выпуклостью правого плеча в этой области; наличие данной полосы в спектре закристаллизованного образца 9 говорит о значительном содержании глюкозы в его составе. В спектрах остальных образцов с повышением содержания фруктозы так же, как и в спектрах аналогичных образцов гречишного меда, снижается поглощение в области 1009 см^{-1} и растет поглощение в области $1050\text{--}1045\text{ см}^{-1}$ со смещением максимума полосы в более высокочастотную часть спектра. Особо следует отметить, что дублет полос, стабильный по своему положению на шкале волновых чисел в спектре раствора фруктозы $976/964\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, б), в спектрах всех медов неизменно регистрируется в виде проявленных плечей разной интенсивности на правой ветви глобального максимума всех видов меда.

В области $950\text{--}600\text{ см}^{-1}$ наблюдается значительно меньше неоднородности в положении полос, что более наглядно отражают увеличенные фрагменты спектров (рис. 5). В представленных спектрах медов в данной области присутствуют по 3 дублета полос ($917\text{--}915/898\text{--}896$, $866/851$, $777/770\text{ см}^{-1}$) и одна стабильная узкая одиночная и симметричная полоса 817 см^{-1} фруктозы, отсутствующая в спектре глюкозы (см. рис. 2). Однако в отличие от первого дублета ($917\text{--}915/898\text{--}896\text{ см}^{-1}$), отражающего суммарные колебания колец α - и β -пиранозных форм глюкозы и фруктозы, дублеты ($866/851\text{ см}^{-1}$) и ($777/770\text{ см}^{-1}$), с варьируемой интенсивностью полос в их составе, характеризуют колебания их α -пиранозных форм и говорят о том, что в зависимости от соотношения фруктозы и глюкозы в меде меняется соотношение их α -пиранозных форм: α -глюкопиранозы – 851 и 770 см^{-1} , и α -фруктопиранозы – 866 и 777 см^{-1} .

Данное наблюдение и результаты рефрактометрических исследований явились основанием

для разбивки ИК-спектров всей совокупности исследуемых медов на группы в зависимости от преобладания в них глюкозы или фруктозы. При этом ориентиром служил характер максимума 1009 см^{-1} , интенсивность которого, в сопоставлении с интенсивностью полосы 1048 см^{-1} , указывает на преобладание в меде глюкозы или фруктозы. Результаты такой разбивки на примере полифлерных медов представлены на рис. 6. Общий характер спектров медов, в которых преобладает глюкоза (группа I, рис. 6, а), практически не отличается от спектров, приведенных на рис. 5: одинаковый контур полос и положение в спектрах обоих наборов медов (см. рис. 4), а также совпадение их положения с положением в спектрах растворов моносахаридов (см. рис. 2, б). Для большей наглядности в состав данной группы включен спектр меда разнотравья (кр. 5) из группы II, чтобы проиллюстрировать наличие переходной группы медов III. Это лучше всего видно по изменению формы ($777/770\text{ см}^{-1}$): с увеличением в образце содержания глюкозы меняется форма дублета и растет интенсивность полосы 770 см^{-1} .

Для медов с повышенным содержанием фруктозы (рис. 6, б) характер спектров изменился существенно. В них сохранился только дублет $917\text{--}915/898\text{--}986\text{ см}^{-1}$, но уменьшилась его общая интенсивность и соотношение интенсивностей полос в нем. Из дублетов исчезли полосы 851 и 770 см^{-1} α -пиранозной формы глюкозы. Аналогичное явление отмечено при анализе спектров всей выборки полифлерных и монофлерных медов разного ботанического вида, и это несмотря на содержание глюкозы в медах, в любом случае, не менее 30%(!).

Наличие полосы 851 см^{-1} в спектрах медов группы I (характерной для кристаллической глюкозы и отсутствующей в спектре ее раствора), можно объяснить агрегатным состоянием меда, а именно его жидкокристаллической формой. Любой мед рано или поздно кристаллизуется, а жидкокристаллическую форму создают пчелы и время путем сложного комплекса ферментативных процессов жидкого нектара, представляющего собой водный раствор сахаров, собранный с цветов растений, и процессы, сопровождающие его созревание в сотах. Присутствие β -пиранозной формы глюкозы в рассматриваемой группе медов по наличию небольшой полосы при 845 см^{-1} наблюдалось только в спектре образца 5 (цветочный мед, см. рис. 6, б).

Исследования в области $1500\text{--}1175\text{ см}^{-1}$ – области колебаний ОН, CH_2 -группировок, также указывают на возможность идентифицировать образцы медов по принадлежности к группе I (рис. 7, б), переходной III (рис. 7, с) и к группе II (рис. 7, а), а также проследить формирование в этой области шкалы волновых чисел полосы, обусловленной β -пиранозной формой глюкозы. Это удобно рассматривать несколько в иной по-

следовательности. На рис. 7, а, где представлены фрагменты ИК-спектров полифлерных медов группы II, из спектров первых четырех образцов меда видно, что в сложной по структуре полосе 1372–1344 cm^{-1} максимум при 1344 cm^{-1} принадлежит α -фруктопиранозе. Появление полосы с максимумом при 1360 cm^{-1} в спектре образца 5 указывает на присутствие в нем β -пиранозной формы глюкозы, которая в незначительных ко-

личествах присутствует и в составе других образцов, в спектрах которых также намечается полоса 1372 cm^{-1} , принадлежащая α -пиранозной форме глюкозы. Полосой в области 1198 cm^{-1} β -глюкопираноза проявляет себя колебаниями CH_2 -групп спиртовой группировки CH_2OH . В спектрах остальных образцов мы видим полосы, обусловленные колебаниями тех же групп, но пиранозных форм фруктозы (1190–1183 cm^{-1}).

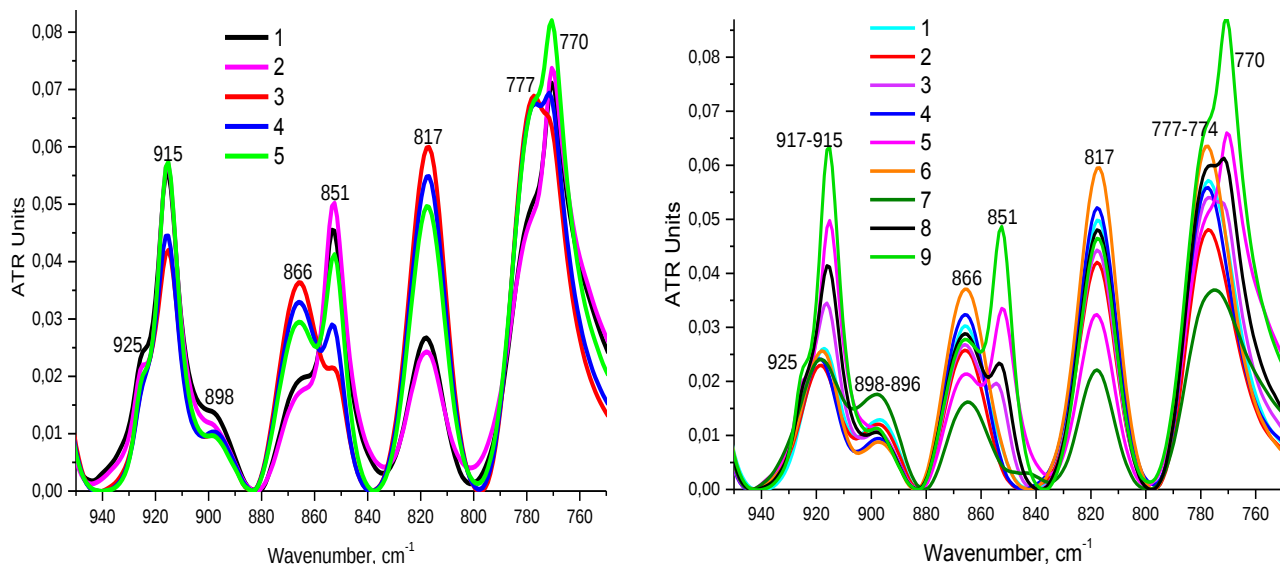


Рис. 5. Фрагменты (950–750 cm^{-1}) ИК-спектров медов: а – монофлерных гречишных; б – полифлерных: 1 – горный, 2 – разнотравье (Псков), 3 – лесной, 4 – майский, 5 – степной, 6 – диких пчел, 7 – цветочный-1, 8 – цветочный-2, 9 – луговой

Fig. 5. Fragments (950–750 cm^{-1}) of honey IR-spectra: а – monofloral buckwheat; б – polyfloral: 1 – mountain, 2 – grass (Pskov), 3 – wood, 4 – may, 5 – steppe, 6 – wild bees, 7 – flower-1, 8 – flower-3, 9 – meadow

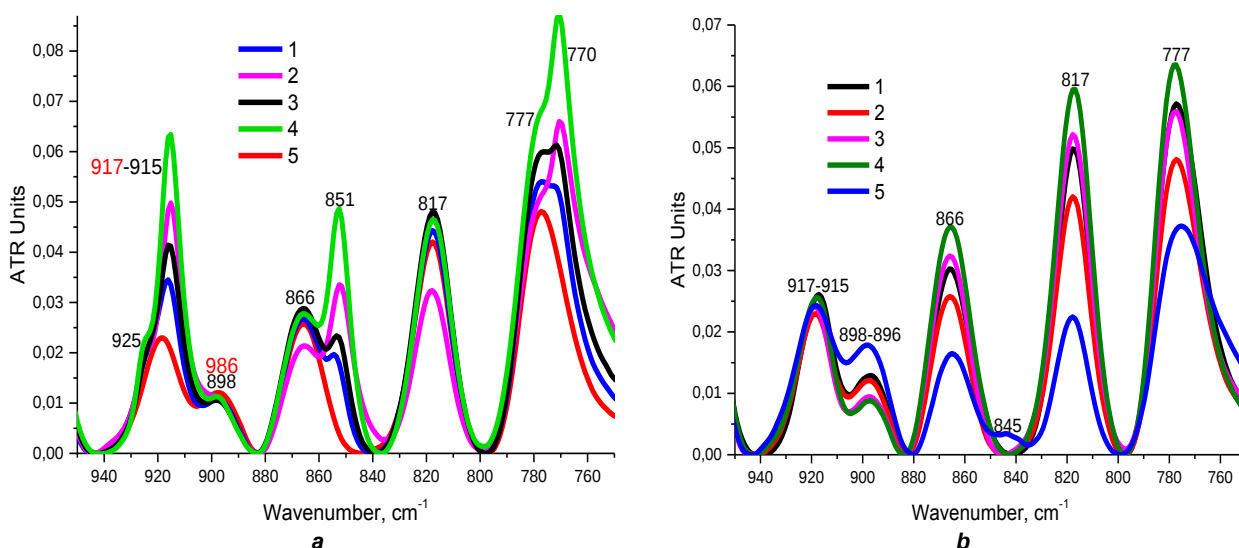


Рис. 6. Фрагменты (950–750 cm^{-1}) ИК-спектров полифлерных медов: а – группа I: 1 – лесной, 2 – степной, 3 – цветочный-2, 4 – луговой, 5 – разнотравье; б – группа II: 1 – горный, 2 – разнотравье, 3 – майский, 4 – диких пчел, 5 – цветочный-1

Fig. 6. Fragments (950–750 cm^{-1}) of polyfloral honey IR-spectra : а – group I: 1 – forest, 2 – steppe, 3 – flower-2, 4 – meadow, 5 – herbs; б – group II: 1 – mountain, 2 – herbs, 3 – may, 4 – wild bees, 5 – flower-1

Наиболее существенные изменения для степного и цветочного медов (группа I) – дифференциация максимума глюкозы 1009 см^{-1} из глобальной полосы, в составе которой он проявляется небольшой выпуклостью верхней части ее правой ветви в спектрах медов в жидком состоянии, а также общее снижение интенсивности полосы. Для меда акации белой, напротив, наряду со снижением интенсивности полосы $1028\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ наблюдается увеличение полосы фруктозы 1048 см^{-1} . Во всех случаях на ее правой ветви остаются в разной степени проявленными полосы фруктозы – 976 и 964 см^{-1} , а полоса β -пиранозной формы глюкозы 988 см^{-1} из спектра уходит.

На рис. 9 представлены увеличенные фрагменты ИК-спектров в низкочастотной области ($950\text{--}750\text{ см}^{-1}$) жидких и закристаллизованных медов. Их анализ также показывает, что слабые полосы β -глюкопиранозы при 845 см^{-1} в спектрах жидких степного и цветочного медов при кристаллизации трансформируются в полосу 851 см^{-1} , характерную для α -глюкопиранозы, и снижается интенсивность полосы в области 898 см^{-1} . При этом резко возрастает интенсивность и остальных полос, представляющих α -пиранозную форму глюкозы в данном диапазоне электромагнитного спектра – 915 и 770 см^{-1} . В спектре меда акации белой при кристаллизации растет интенсивность всех полос, также обусловленных поглощением α -пиранозной формой фруктозы (917 , 866 , 817 , 777 см^{-1}), за исключением полосы в области 896 см^{-1} , где поглощают β -пиранозные формы фруктозы и глюкозы.

Спектры рассматриваемых образцов в области $1500\text{--}1175\text{ см}^{-1}$, приведенные на рис. 10, также достаточно наглядно иллюстрируют изме-

нение оптических свойств медов при кристаллизации в зависимости от уменьшения содержания в образцах глюкозы. Во-первых, изменяется наклон полосы $1372\text{--}1344\text{ см}^{-1}$ со смещением максимума 1372 см^{-1} в положение 1344 см^{-1} , во-вторых, исчезает полоса 1208 см^{-1} и характерным образом трансформируется полоса 1257 см^{-1} . В спектре закристаллизованного меда акации белой она совпадает и имеет форму, типичную для жидких медов.

Поскольку в медах оба моносахарида присутствуют в молекулярном виде, представилось логичным сопоставить спектр меда со спектром инвертированного сахара. На рис. 11 приведены фрагменты спектров закристаллизованного меда разнотравья третьей качки (см. табл. 1, образец № 35) с пасеки И. Е. Кончакова (Оренбургская обл., с. Покровка, 2021 г., порода пчел Карника) и инвертированного сахара *Cremesuc* (Бельгия). Оба образца были близки по консистенции – кремообразные. Анализ их спектров, приведенных на рис. 11, а, показал наличие общих полос и индивидуальных полос, принадлежащих глюкозе (1028 , 1009 см^{-1}) и фруктозе (1050 , 976 , 964 см^{-1}). Все полосы близки по положению, но имеют разную степень проявленности. Спектр меда расположен несколько выше, что указывает на более высокое содержание в нем суммарных сахаров и более низкую влажность.

Различие образцов в форменном составе моносахаридов в определенной мере показали фрагменты спектров на рис. 11, б. В спектрах и меда, и инвертсахара доминирует набор полос, обусловленных α -пиранозной формой фруктозы (866 , 777 см^{-1}). Однако в спектре инвертсахара слабо проявлены две полосы (851 , 770 см^{-1}) α -пиранозной формы глюкозы. О ее присутствии

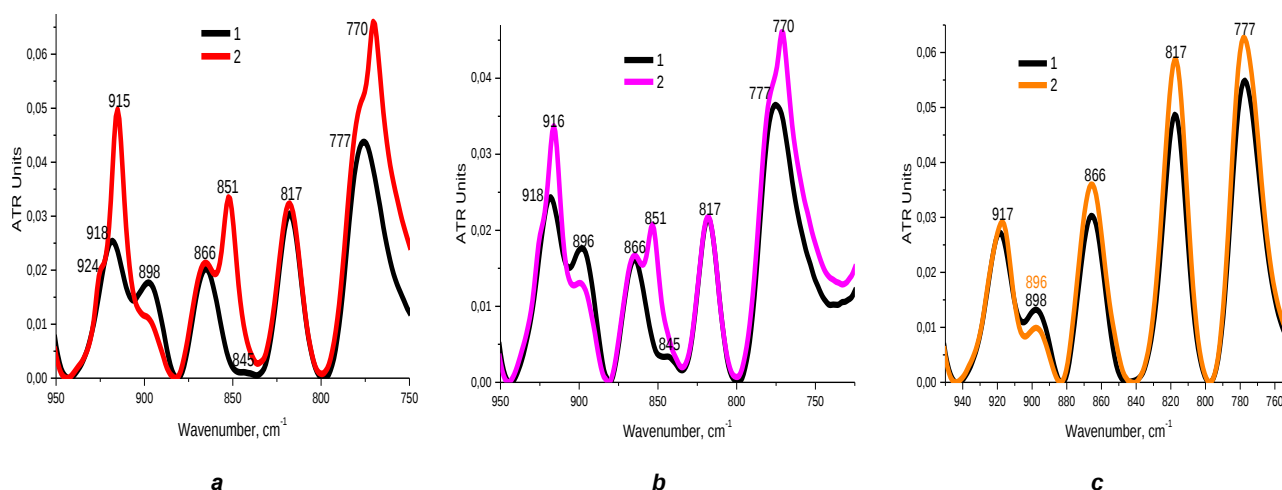


Рис. 9. Фрагменты ($950\text{--}750\text{ см}^{-1}$) ИК-спектров жидких (1) и закристаллизованных медов (2): а – степного; б – цветочного (Новгород); с – акации белой

Fig. 9. Fragments ($950\text{--}750\text{ см}^{-1}$) of liquid (1) and crystallized (2) honey IR-spectra: а – steppe; б – flower (Novgorod); с – white acacia

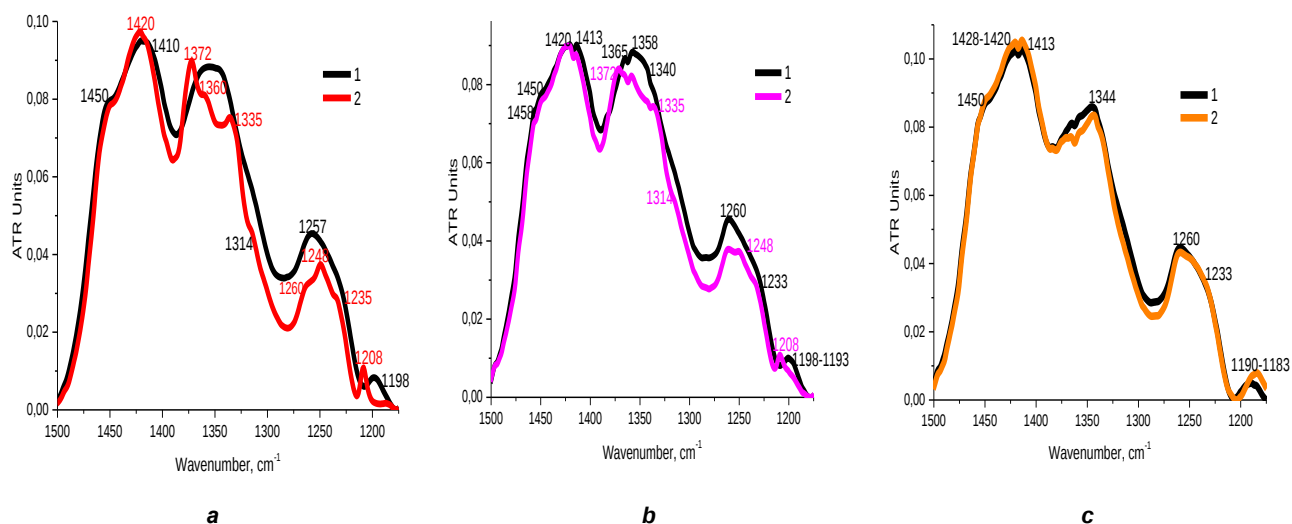


Рис. 10. Фрагменты (1500–1175 cm^{-1}) ИК-спектров жидких (1) и закристаллизованных медов (2): а – степного; б – цветочного-2; с – акации белой

Fig. 10. Fragments (1500–1175 cm^{-1}) of liquid (1) and crystallized (2) honey IR spectra: а – steppe; б – flower-2; с – white acacia

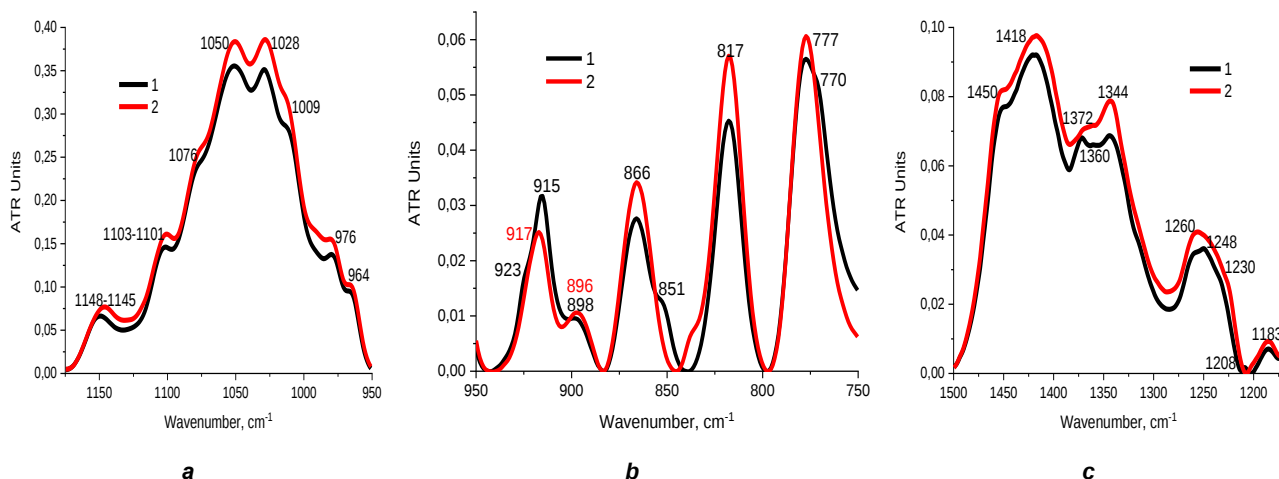


Рис. 11. Фрагменты ИК-спектров: а – 1175–950; б – 950–750; с – 1500–1170 cm^{-1} инвертированного сахара (1) и меда разнотравья (2)

Fig. 11. Fragments of IR spectra: а – 1175–950; б – 950–750; с – 1500–1170 cm^{-1} of inverted sugar (1) and various herbs honey (2)

говорит и положение более интенсивного максимума 915 cm^{-1} в дублете $915/898\text{ cm}^{-1}$. Не менее интересна информация, предоставленная колебаниями ОН- и CH_2 -групп обоих сравниваемых образцов (рис. 11, с). Структурированная полоса в спектре инвертсахара с близкими по интенсивности максимумами 1372 и 1344 cm^{-1} указывает на равное содержание фруктозы и глюкозы, а слабая полоса при 1360 cm^{-1} говорит о присутствии в нем β -глюкопиранозы. Спектр меда в этом диапазоне определен полосой 1344 cm^{-1} α -фруктопиранозы, полоса 1372 cm^{-1} α -пиранозной формы глюкозы в нем только слабо обозначена. В спектрах обоих образцов выражена полоса 1183 cm^{-1} , обусловленная колебаниями CH_2 -групп фруктозы, но в спектре инвертсахара присутствует очень слабая полоса 1208 cm^{-1} ,

принадлежащая CH_2 -группам α -пиранозной формы глюкозы.

Полученные данные позволяют отметить, что спектрально во всех диапазонах глюкоза начинает проявляться только при содержании, близком к содержанию фруктозы – инвертированный сахар с равным содержанием моносахаридов и третья, переходная группа медов. Преобладание же в медах α -пиранозных форм обоих моносахаридов, возможно, обусловлено тем, что α -пиранозная форма глюкозы характеризует ее кристаллическую структуру, а α -пиранозная форма фруктозы – наиболее устойчивую форму в растворе. Их совместное присутствие, с одной стороны, структурирует и поддерживает жидкокристаллическое состояние меда, с другой – соотношение α -пиранозных форм моносахаридов

обуславливает скорость кристаллизации меда и его гигроскопичность.

ВЫВОДЫ

Исследование методами ИКС НПВО, рефрактометрии и биохимического анализа выборки полифлерных и монофлерных медов разного ботанического вида и районирования позволило подразделить их на три группы в зависимости от соотношения двух основных моносахаридов – глюкозы и фруктозы. Показано, что в медах с преобладанием фруктозы (гр. II) в области $950\text{--}750\text{ см}^{-1}$ присутствуют одиночные полосы 866 и 777 см^{-1} , обусловленные колебаниями пиранозного кольца ее α -формы, устойчивой в растворах. В спектрах медов, в которых преобладает глюкоза (гр. I), формируются полосы 851 и 770 см^{-1} , характерные для ее кри-

сталлической α -пиранозной формы и образующие дублеты с полосами 866 и 777 см^{-1} фруктозы. В спектрах переходной группы медов III интенсивность полос в дублетах меняется в зависимости от количественного соотношения моносахаридов. Аналогичные изменения наблюдались и в области поглощения ОН- и CH_2 -групп пиранозных форм моносахаридов при переходе от одной группы медов к другой.

Отмечено, что присутствие и преобладание обоих моносахаридов в α -пиранозных формах и их соотношение обуславливает не только устойчивость жидкокристаллической структуры медов, скорость их кристаллизации, оптические, биохимические, пищевые свойства, но и важно для приоритетного использования в медицинской и фармакопейной практике, диетологии, косметологии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Хорн Х., Люльманн К. Все о меде. Производство, получение, экологическая чистота и сбыт / пер. с нем. М: АСТ; Астрель, 2011. 316 с.
2. Ахтямов Я. Х., Ахтямов Д. Я. Пчела на наскальном рисунке // Пчеловодство. 2004. N 5. С. 5.
3. Попов Е. Т. Чудесный дар природы // Пчеловодство. 2012. N 10. С.46–47.
4. Реуцкий И. А. Мед как лекарство. М.: Эксмо, 2010. 448 с.
5. Чепурной И. П. Мед и сердечно-сосудистые заболевания // Пчеловодство. 2000. N 3. С. 54–56.
6. Чепурной И. П. Мед и иммунные заболевания // Пчеловодство. 2001. N 1. С. 50–52.
7. Kwakman P. H. S., Zaat S. A. J. Antibacterial components of honey // IUBMB Life. 2012. Vol. 64, no. 1. P. 48–55. <https://doi.org/10.1002/iub.578>.
8. Асафова Н. Н., Орлов Б. Н., Козин Р. Б. Физиологически активные продукты пчелиной семьи: общебиологические и эколого-химические аспекты. Физиологическое обоснование практического применения. Н. Новгород: Изд-во Ю. А. Николаев. 2001, 368 с.
9. Кулаков В. Н., Бурмистров А. Н. Естественные медоносные угодья России // Пчеловодство. 2004. N 8. С. 22–24.
10. Сокольский С. С., Любимов Е. М., Бурмистрова Л. А., Русакова Т. М., Мартынова В. М., Харитонova М. Р. Качество продукции пчел и окружающая среда // Пчеловодство. 2012. N 9. С. 48–50.
11. Комлацкий В. И., Плотников С. А. Химический состав меда от пчел разных пород // Пчеловодство. 2006. N 2. С. 54–56.
12. Гробов О. Ф., Ключко Р. Т. Критерии оценки меда и продуктов пчеловодства – требования ВТО // Пчеловодство. 2004. N 8. С. 5–7.
13. Bogdanov S., Ruoff K., Oddo L. P. Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review // Apidologie. 2004. Vol. 35. Number Suppl. 1. P. S4–S17. <https://doi.org/10.1051/apido:2004047>.
14. Андрухова Т. В., Плотников В. А., Пупков К. С. Оптико-спектральный контроль качества меда // Пчеловодство. 2020. N 1. С. 56–59.
15. Svečnjak L, Biliškov N., Bubalo D., Barišić D. Application of infrared spectroscopy in honey analysis // Agriculturae Conspectus Scientificus. 2011. Vol. 76, no. 3. P. 191–195.
16. Lichtenberg-Kraag B., Hedtkke C., Bienefeld K. Infrared spectroscopy in routine quality analysis of honey // Apidologie. 2002. Vol. 33, no. 3. P. 327–337. <https://doi.org/10.1051/apido:2002010>.
17. Sotiropoulou N. S., Xagoraris M., Revelou P. K., Kaparakou E., Kanakis Ch., Pappas Ch., et al. The use of SPME-GC-MS IR and Raman techniques for botanical and geographical authentication and detection of adulteration of honey // Foods. 2021. Vol. 10, no. 7. P. 1671–1696. <https://doi.org/10.3390/foods10071671>.
18. Ruoff K., Luginbühl W., Künzli R., Iglesias M. T., Bogdanov S., Bosset J. O., et al. Authentication of the botanical and geographical origin of honey by mid-infrared spectroscopy // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006. Vol. 54, no. 18. P. 6873–6880. <https://doi.org/10.1021/jf060838r>.
19. Tewari J. C., Irudayaraj J. M. K. Floral classification of honey using mid-infrared spectroscopy and surface acoustic wave based z-Nose sensor // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2005. Vol. 53, no. 18. P. 6955–6966. <https://doi.org/10.1021/jf050139z>.
20. Буслов Д. К., Никоненко Н. А., Сушко Н. И., Жбанков Р. Г. Анализ структуры полос ИК-спектра β -D-глюкозы регуляризованным методом деконволюции // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 69. N 6. С. 712–718.
21. Стоддарт Дж. Ф. Стереохимия углеводов / пер. с англ.; под ред. Ю. А. Жданова. М.: Мир, 1975. 304 с.

REFERENCES

1. Horn H., Lullmann K. *All about honey. Production, obtaining, environmental cleanliness and marketing*. Moscow: Astrel', 2007. 345 p. (In Russian).
2. Akhtyamov Ya. Kh., Akhtyamov D. Ya. A bee on a rock painting. *Pchelovodstvo*. 2004;5:5. (In Russian).
3. Popov E. T. A wonderful gift of nature. *Pchelovodstvo*. 2012;10:46–47. (In Russian).
4. Reutsky I. A. *Honey as medicine*. Moscow: Eksmo; 2010. 448 p. (In Russian).
5. Chepurnoi I. P. Honey and cardiovascular diseases. *Pchelovodstvo*. 2000;3:54–56. (In Russian).
6. Chepurnoi I. P. Honey and immune diseases. *Pchelovodstvo*. 2001;1:50–52. (In Russian).
7. Kwakman P. H. S., Zaat S. A. J. Antibacterial components of honey. *IUBMB Life*. 2012;64(1):48–55. <https://doi.org/10.1002/iub.578>.
8. Asafova H. H., Orlov B. N., Kozin R. B. *Physiologically active bee products*. N. Novgorod: Izdatel'stvo Yu. A. Nikolaev; 2001. 368 p. (In Russian).
9. Kulakov V.N., Burmistrov A.N. Natural melliferous lands of Russia. *Pchelovodstvo*. 2004;8:22–24. (In Russian).
10. Sokol'skii S. S., Lyubimov E. M., Burmistrova L. A., Rusakova T. M., Martynova V. M., Kharitonova M. R. Bee product quality and the environment. *Pchelovodstvo*. 2012;9:48–50. (In Russian).
11. Komlatskii V. I., Plotnikov S. A. Chemical composition of honey from bees of different breeds. *Pchelovodstvo*. 2006;2:54–56. (In Russian).
12. Grobov O. F., Klochko R. T. Criteria for the evaluation of honey and bee products – WTO requirements. *Pchelovodstvo*. 2004;8:5–7. (In Russian).
13. Bogdanov S., Ruoff K., Oddo L. P. Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys: a review. *Apidologie*. 2004;35:S4–S17. <https://doi.org/10.1051/apido:2004047>.
14. Andrukhova T. V., Plotnikov V. A., Pupkov K. S. Optical spectral quality control of honey. *Pchelovodstvo*. 2020;1:56–59. (In Russian).
15. Svečnjak L., Biliškov N., Bubalo D., Barišić D. Application of infrared spectroscopy in honey analysis. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 2011;76(3):191–195.
16. Lichtenberg-Kraag B., Hedtke C., Bienefeld K. Infrared spectroscopy in routine quality analysis of honey. *Apidologie*. 2002;33(3):327–337. <https://doi.org/10.1051/apido:2002010>.
17. Sotiropoulou N. S., Xagoraris M., Revelou P. K., Kaparakou E., Kanakis Ch., Pappas Ch., et al. The use of SPME-GC-MS IR and Raman techniques for botanical and geographical authentication and detection of adulteration of honey. *Foods*. 2021; 10(7): 1671–1696. <https://doi.org/10.3390/foods10071671>.
18. Ruoff K., Luginbühl W., Künzli R., Iglesias M. T., Bogdanov S., Bosset J. O., et al. Authentication of the botanical and geographical origin of honey by mid-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006;54(18):6873–6880. <https://doi.org/10.1021/jf060838r>.
19. Tewari J. C., Irudayaraj J. M. K. Floral classification of honey using mid-infrared spectroscopy and surface acoustic wave based z-Nose sensor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005; 53(18):6955–6966. <https://doi.org/10.1021/jf050139z>.
20. Buslov D. K., Nikonenko N. A., Sushko N. I., Zhbakov R. G. Analysis of the structure of bands in the IR spectrum of β -D-glucose by the regularized method of deconvolution. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. 2006;69(6):712–718. (In Russian).
21. Stoddart J. F. *Stereochemistry of carbohydrates*. New York and a. o.; 1971. (Russ. ed.: Stoddart DZh. *Stereochemiya uglevodov*. Moscow: Mir; 1975. 304 p.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

А. П. Нечипоренко,

д.х.н., профессор,
Университет ИТМО,
197101, г. С.-Петербург, Кронверский пр-т, 49,
Российская Федерация,
allanech2512@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8609-9950>

О. С. Везо,

инженер,
Центр диагностики функциональных
материалов для медицины, фармакологии
и нанoeлектроники, Научный парк,
Санкт-Петербургский государственный
университет,
199034, г. С.-Петербург,
Университетская наб., 7-9,
Российская Федерация,
o.vezo@spbu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4326-8448>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alla P. Nechiporenko,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
ITMO University,
49, Kronverkskii Ave., St. Petersburg, 191002,
Russian Federation,
e-mail: allanech2512@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8609-9950>

Olga S. Vezo,

Engineer,
Center for Diagnostics of Functional Materials
for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics,
Science Park,
St. Petersburg State University,
7-9, Universitetskaya emb.,
St. Petersburg, 199034,
Russian Federation,
o.vezo@spbu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4326-8448>

У. Ю. Нечипоренко,
биохимик,
Независимая лаборатория «ИНВИТРО СПб.»,
196106, г. С.-Петербург, ул. Благодатная, 18,
Российская Федерация,
unechiporenko@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4102-1129>

Л. В. Плотникова,
старший научный сотрудник,
Санкт-Петербургский государственный
университет,
199034, г. С.-Петербург,
Университетская наб., 7-9,
Российская Федерация,
ljusja@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3143-7630>

В. Е. Ситникова,
к.х.н., доцент,
Университет ИТМО,
197101, г. С.-Петербург, Кронверкский пр-т, 49,
Российская Федерация,
kresenka@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4753-976X>

П. И. Украинцева,
бакалавр,
Университет ИТМО,
197101, г. С.-Петербург, Кронверкский пр-т, 49,
Российская Федерация,
polina.ukraintseva@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3242-1526>

П. П. Плотников,
магистр,
Санкт-Петербургский государственный уни-
верситет,
199034, г. С.-Петербург,
Университетская наб., 7-9,
Российская Федерация,
petyaplotnikov@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4510-2003>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 17.10.2021.
Одобрена после рецензирования 15.11.2021.
Принята к публикации 30.11.2021.

Ulyana Yu. Nechiporenko,
Biochemist,
Independent laboratory "INVITRO SPb."
18, Blagodatnaya St.,
St. Petersburg, 196106,
Russian Federation,
unechiporenko@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4102-1129>

Liudmila V. Plotnikova,
Senior Researcher,
St. Petersburg State University,
7-9, Universitetskaya emb.,
St. Petersburg, 199034,
Russian Federation,
ljusja@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3143-7630>

Vera E. Sitnikova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor ,
ITMO University,
49, Kronverkskii Ave., St. Petersburg, 191002,
Russian Federation,
kresenka@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4753-976X>

Polina I. Ukraintseva,
Bachelor,
ITMO University,
49, Kronverkskii Ave., St. Petersburg, 191002,
Russian Federation,
polina.ukraintseva@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3242-1526>

Petr P. Plotnikov,
Master Student,
St. Petersburg State University,
7-9, Universitetskaya emb.,
St. Petersburg, 199034,
Russian Federation,
petyaplotnikov@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4510-2003>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests re-
garding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 17.10.2021.
Approved after reviewing 15.11.2021.
Accepted for publication 30.11.2021.