

УДК 663.253, 663.51
МРНТИ 65.49.03

<https://doi.org/10.48184/2304-568X-2021-4-58-75>

ЕДИНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

А.КОЛЕСНОВ*, С.ЦИМБАЛАЕВ, В.ИВЛЕВ, В.ВАСИЛЬЕВ, Ф.ЛАМЕРДОНОВА

(«Российский университет дружбы народов (РУДН)», Российская Федерация, 117198
г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6)

Электронная почта автора-корреспондента: kolesnov-ayu@rudn.ru*

В статье рассматривается единый аналитический алгоритм идентификации компонентного состава винодельческой продукции, установленный в новом национальном стандарте ГОСТ Р 59570-2021 «Продукция винодельческая. Идентификация компонентов в части определения природы этанола и других соединений физико-химического состава». Для интерпретации результатов аналитического исследования стандарт предусматривает применение современных научных данных о винодельческой продукции, а также о природных, агротехнических и технологических факторах, способных оказывать влияние на компонентный состав продуктов. В статье приведены практические примеры использования аналитических методов, установленных в стандарте, для исследования винодельческой продукции, производимой в России, Армении, Казахстане и странах дальнего зарубежья.

Ключевые слова: винодельческая продукция, идентификация компонентов, единый аналитический алгоритм, ГОСТ Р 59570-2021.

UNIFIED ANALYTICAL ALGORITHM FOR IDENTIFICATION OF COMPONENT COMPOSITION OF WINEMAKING PRODUCTS

A.KOLESNOV*, S.TSIMBALAEV, V.IVLEV, V.VASSILIEV, F.LAMERDONOVA

(«Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University)», Russian Federation, 117198
Moscow, 6 Miklukho-Maklaya)

Corresponding author e-mail: kolesnov-ayu@rudn.ru*

The article discusses a unified analytical algorithm for identification of component composition of winemaking products, established in the new national standard GOST R 59570-2021 «Winemaking products. Identification of component in terms of determination of the origin of ethanol and other compounds of physical-chemical composition». The standard provides modern scientific data on winemaking products, as well as data on natural, agrotechnical and technological factors that can impact the component composition of products to interpret the results of analytical evaluations. The article provides practical examples of use of analytical methods established in the standard for the study of winemaking products produced in Russia, Kazakhstan, Armenia and foreign countries.

Keywords: winemaking products, identification of components, unified analytical algorithm, GOST R 59570-2021.

БІРЫҢҒАЙ АНАЛИТИКАЛЫҚ АНЫҚТАУ АЛГОРИТМІ ШАРАП ӨНІМДЕРІНІҢ КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫ

А.КОЛЕСНОВ*, С.ЦИМБАЛАЕВ, В.ИВЛЕВ, В.ВАСИЛЬЕВ, Ф.ЛАМЕРДОНОВА

(«Ресей халықтар достығы университеті (РУДН)», Ресей Федерациясы, 117198
Мәскеу, көш. Миклухо-Маклая, 6)

Автор-корреспонденттің электрондық поштасы: kolesnov-ayu@rudn.ru*

Мақалада ГОСТ Р 59570-2021 «Шарап өнімдері. Этанолдың және физикалық-химиялық құрамдағы басқа қосылыстардың табиғатын анықтау тұрғысынан компоненттерді анықтау». Аналитикалық зерттеу нәтиже-лерін түсіндіру үшін стандарт шарап өнімдері туралы, сондай-ақ өнімнің құрамдас

құрамына әсер етуі мүмкін табиғи, агротехникалық және технологиялық факторлар туралы заманауи зылыми деректерді пайдалануды көздейді. Мақалада Ресейде, Арменияда, Қазақстанда және алыс шет елдерде өндірілген шарап өнімдерін зерттеу үшін стандартта белгіленген аналитикалық әдістерді қолданудың практикалық мысалдары келтірілген.

Негізгі сөздер: шарап өнімдері, компоненттерді анықтау, бірыңғай аналитикалық алгоритм, ГОСТ Р 59570-2021.

Введение

Современный рынок винодельческой продукции в Российской Федерации и едином таможенном пространстве ЕАЭС характеризуется динамичным развитием всех отраслевых звеньев - составляющих единой производственно-торговой цепи жизненного цикла продуктов – «От виноградника до потребителя». В настоящее время общая площадь виноградников в Российской Федерации составляет 96800 га. В течение 8 лет с 2013 по 2020 гг. виноград посажен на площади 41000 га. В соответствии с Федеральным проектом «Стимулирование виноградарства и виноделия» с 2022 по 2030 гг. предусмотрена ежегодная закладка 4850 га, всего за 9 лет – 44000 га. Основная доля собранного винограда используется в Российской Федерации для производства винодельческой продукции, включая вина всех категорий, коньяки, дистилляты и др. Доля столового винограда незначительна. В 2020 г. в Российской Федерации были собраны 580000 т винограда, что составило 44,6 % от валового сбора винограда в СССР в 1980 г.

При рассмотрении группы вин и схожих с ними продуктов переработки винограда российский рынок в настоящее время можно представить в виде системы сообщающихся сосудов, в которой присутствуют три доминанты: 1 - вина российского производства из отечественного винограда (вина ЗГУ и ЗНМП), 2 - столовые вина из импортных виноматериалов, розлив которых осуществляется в России, 3 – импортные вина для непосредственной продажи в розничной торговой сети. На структуру спроса оказывают влияние три основных фактора – экономическое положение населения, динамика курсов валют и розничная цена импортных вин. По данным, опубликованным в Национальном докладе о винном рынке России в 2019 г. соотношение производства вина внутри страны к импорту составило 60:40 % в пользу внутреннего производства. При этом в данной структуре

51 % приходилось на российские столовые вина, изготовленные из импортных виноматериалов, 24 % - на импортные вина, 16 % - на импортные столовые вина, 9 % - на вина ЗГУ и ЗНМП, изготовленные из российского винограда. Виноматериалы для изготовления столовых вин поступают в Российскую Федерацию из 17 стран, в число которых входят Узбекистан, Молдавия, Аргентина, Южная Африка и Испания. В указанных структурных характеристиках современного российского рынка среднестатистическое потребление вина составляет 4,08 л/год, что существенно ниже уровней потребления в других странах, например, во Франции – 30 л (южный тип потребления), Финляндия – 15 л (политика государства по переходу населения от крепких напитков к вину) и историческим уровнем потребления вина в СССР (до 1985 г. - более 20 л за счет поддержки государством производства и потребления вина). В последнее время на рынке наблюдается устойчивая тенденция к росту потребления винодельческой продукции (напр., вин, коньяков), которая с одной стороны определяется качественным выбором потребителей импортных и конкурентоспособных российских вин, с другой стороны переориентацией крупных розничных торговых сетей от стратегии «Минимальной цены» к стратегии «Максимальное качество за минимальную цену» [1]. В новой стратегии понятие «Качество» становится не только центральным элементом рыночных отношений виноградарского и винодельческого секторов АПК, но и главным объектом внимания всех участников рынка, включая предприятия, торговые организации, органы контроля (надзора) и отраслевые объединения, а также драйвером в конкурентной борьбе за потребителя как на внутреннем, так и на внешних рынках при поставках отечественной винодельческой продукции на экспорт. Законодательное обеспечение хозяйственной деятельности, следуя современным рыночным реалиям, закрепляя и опре-

деляя направление развития на ближайшую и отдаленную перспективы, устанавливает задачи обеспечения качества и безопасности винодельческой продукции как на межгосударственном - Технический регламент ЕАЭС ТР 047/2018, так и на национальном уровнях - федеральные законы Российской Федерации, основным из которых является федеральный закон № 468-ФЗ «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» [2-5]. Решение поставленных задач требует консолидированного взаимодействия всех участников рынка, в число которых входят промышленные предприятия, государственные ведомства контроля (надзора), отраслевые объединения, научные и экспертные организации.

Универсальным и эффективным способом решения задач, который может быть использован как в целях формализованного контроля (надзора), так и в целях научного исследования и разработки новых методических подходов в оценке качества продуктов виноградарства и виноделия, является стандартизация методов анализа, имеющих широкую международную апробацию и признание. Способом решения задач является также применение для нормирования современных научных знаний о компонентном составе винограда, продуктов его переработки, включая виноградное сусло, вина, коньяки, бренди, дистилляты и др., а также знаний о природно-климатических, агротехнических и технологических факторах, способных оказывать влияние на состав и свойства компонентов. Особую актуальность в последнее время приобретает применение результатов научных изысканий, проведенных для оценки влияния климата на условия выращивания винограда в традиционных и новых географических зонах, а также на состав специфических соединений компонентного состава винодельческой продукции. Практическая реализация работы по стандартизации в Российской Федерации современных методов исследования и способов интерпретации их результатов для обеспечения идентификации компонентного состава винодельческой продукции была осуществлена в рамках совместного проекта Некоммерческой организации «Союз производителей коньяка» (НКО «Союзконьяк») и Лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ) Центра коллек-

тивного пользования (Научно-образовательного центра) Российского университета дружбы народов (РУДН). В результате совместной научно-методической работы, проведенной в период 2020-2021 гг., был разработан национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 589570-2021 «Продукция винодельческая. Идентификация компонентов в части определения природы этанола и других соединений физико-химического состава» (далее – ГОСТ Р 59570-2021). Проект стандарта в рамках установленной процедуры прошел публичное обсуждение и научно-техническую экспертизу в профильном Техническом комитете по стандартизации ТК 162 «Виноградарство и виноделие» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). Стандарт был утвержден приказом Росстандарта от 17.06.2021 г. № 567-ст с введением в действие с 01.05.2022 г. Согласно приказу введение стандарта ГОСТ Р 59570-2021 возложено на Технический комитет ТК 162.

Материалы и методы исследований

На предварительном этапе совместного проекта по разработке ГОСТ Р 59570-2021 была проведена оценка основных методов анализа, разработанных отечественными и зарубежными специалистами, и используемых в практике аналитических и экспертных исследований винодельческой продукции. Подробные обзоры имеющихся в настоящее время в распоряжении экспертов методических ресурсов приведены в отдельных публикациях [7-8]. По результатам проведенной оценки разработчиками ГОСТ Р 59570-2021 было принято решение о применении в качестве методической основы в стандарте официальных методов анализа Международной межправительственной организации по виноградарству и виноделию OIV (далее – OIV) как соответствующих задачам, уровню и потребностям аналитики и экспертизы в сфере виноградарства и виноделия, так и в наиболее полной мере отражающих состояние и перспективы современного рынка винодельческой продукции в Российской Федерации, ЕАЭС и мире. Для решения прикладных задач аналитики и экспертизы, которые востребованы в настоящее время не только в Российской Федерации, но и в государствах ЕАЭС и странах дальнего зарубежья ГОСТ Р 59570-

2021 предусматривает применение 13 официальных методов количественного анализа OIV и 1 официальный метод качественного анализа Международной ассоциации офици-

циального сотрудничества в области аналитики AOAC International (далее – AOAC). Перечень методов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Методы анализа компонентов винодельческой продукции

№ пп	Номер метода в сборнике OIV/AOAC [9-11]	Номер раздела с методом анализа в ГОСТ Р 59570-2021	Название метода	Принцип анализа, использованный в методе
1	2	3	4	5
1	OIV-MA-AS312-06:R2009	5.1.4	Масс-спектрометрический метод IRMS/SIRA	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA
			углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в этаноле вина или этаноле, полученном брожением виноградного сула, концентрированного виноградного сула или виноградного сахара	отношений стабильных изотопов
2	OIV-MA-BS-22:R2009	5.1.5	Масс-спектрометрический метод IRMS/SIRA определения отношений изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в этаноле спиртных напитков виноградного происхождения	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA отношений стабильных изотопов
3	OIV-MA-AS311-09:R2017	5.1.4, 5.1.6	Метод HPLC-IRMS/SIRA определения отношений изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в глюкозе, фруктозе, глицерине и этаноле продукции виноградного происхождения с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в комбинации с масс-спектрометрией	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA отношений стабильных изотопов
4	OIV-MA-AS312-07:R2009	5.1.7	Метод GC-IRMS/SIRA, HPLC-IRMS/SIRA определения отношений изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в глицерине вина с помощью газовой хроматографии или высокоэффективной жидкостной хроматографии в комбинации с масс-спектрометрией	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA отношений стабильных изотопов
5	OIV-MA-AS2-12	5.1.8	Масс-спектрометрический метод IRMS/SIRA определения отношений изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в воде вина и сула	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA отношений стабильных изотопов
6	OIV-MA-AS314-03:R2009	5.1.9	Масс-спектрометрический метод IRMS/SIRA определения отношений изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в углекислом газе CO_2 , растворенном в игристых винах	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA отношений стабильных изотопов
7	OIV-MA-BS-16:R2009	5.1.10	Метод определения основных соединений, экстрагируемых из древесины во время созревания алкогольных напитков виноградного происхождения	Высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC)
8	AOAC 948.07	5.1.11	Качественный тест для определения карамельного колера в винах и других спиртных напитках	Визуальная колориметрия

9	OIV-MA-BS-19:R2013	5.1.12	Метод общего определения фенольных соединений в алкогольных напитках виноградного происхождения, не содержащих добавок карамельного колера	Спектрофотометрия
10	OIV-MA-BS-17:R2009	5.1.13	Метод анализа α -дикарбонильных соединений в алкогольных напитках виноградного происхождения с помощью газовой хроматографии с дериватизацией с 1,2-диаминбензолом	Газовая хроматография (GC)
11	OIV-MA-BS-18:R2013	5.1.14	Метод анализа α -дикарбонильных соединений в алкогольных напитках виноградного происхождения с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с дериватизацией с 1,2-диаминбензолом	Высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC)
12	OIV-MA-AS311-05:R2011	5.1.15	Метод SNIF-NMR/RMN-FINS определения распределения изотопов водорода – дейтерия в этаноле, полученном брожением виноградного сусле, концентрированного виноградного сусле, виноградного сахара, ректифицированного виноградного сусле, и этаноле вина с помощью ядерного магнитного резонанса	Спектроскопия NMR ядерного магнитного резонанса
13	OIV-MA-BS-23:R2009	5.1.16	Метод SNIF-NMR/RMN-FINS определения распределения изотопа водорода – дейтерия в этаноле спиртных напитков виноградного происхождения с помощью ядерного магнитного резонанса	Спектроскопия NMR ядерного магнитного резонанса
14	OIV-MA-BS-24:R2009	5.1.17	Метод прямого определения содержания нестабильного изотопа углерода ^{14}C в этаноле с помощью жидкого сцинтилляционного детектора LSC	Сцинтилляция с применением жидкого детектора (LSC)

Кроме методов, перечисленных в табл. 1, ГОСТ Р 59570-2021 допускает применение методических документов, которые являются документами по стандартизации и содержат методы анализа (исследования, определения, испытания, измерения), основанные на иных аналитических принципах при условии соблюдения сопоставимости результатов исследования показателей, приведенных в разделах 5.1.4-5.1.17 стандарта. Область применения ГОСТ Р 59570-2021 распространяется на все виды и категории винодельческой

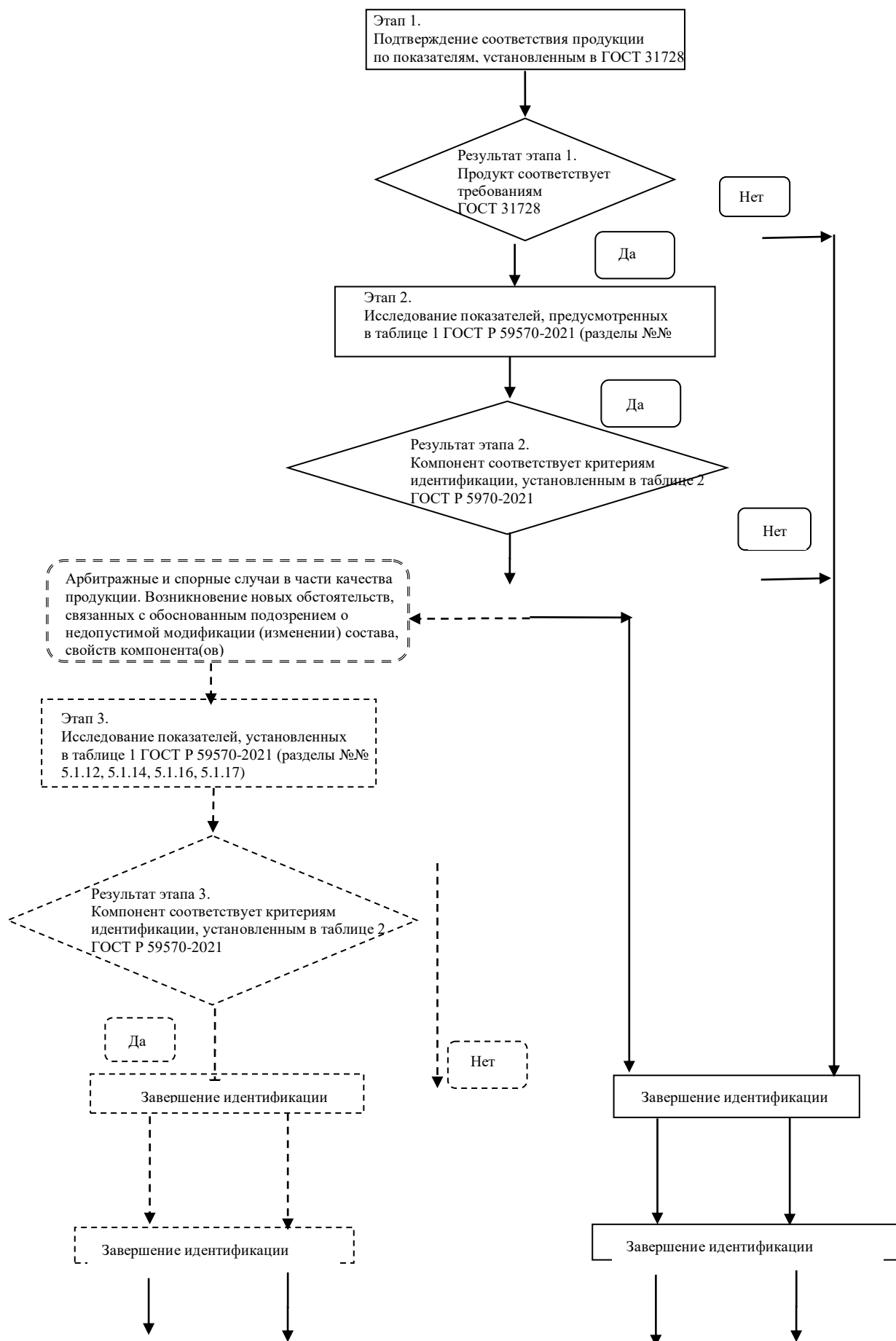
продукции, предусмотренные техническим регламентом [2] и федеральными законами [3-4]. При этом для исследования установлены 8 целевых групп показателей – компонентов винодельческой продукции, анализ которых с целью идентификации востребован в настоящее время как на производственном уровне, так и в текущем контроле (надзоре) качества продуктов, выпускаемых в торговый оборот в Российской Федерации. Перечень целевых групп показателей приведен в таблице

Таблица 2 – Целевые группы показателей для исследования компонентного состава винодельческой продукции согласно ГОСТ Р 59570-2021

№ пп	Группа показателей (задача исследования)	Метод анализа (№ раздела ГОСТ Р 59570-2021)
1	2	3
1	Ботаническое (виноградное) происхождение этанола	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA, спектроскопия NMR и сцинтилляция с применением жидкого детектора LSC (5.1.4, 5.1.15-5.1.17)
2	Ботаническое (виноградное) происхождение углеводов (сахаров)	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA и спектроскопия NMR (5.1.4, 5.1.6, 5.1.15)
3	Происхождение воды (биологическая/геологическая вода)	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA и спектроскопия NMR (5.1.8, 5.1.15)
4	Ботаническое (виноградное) происхождение продуктов брожения – глицерина, 2,3-бутандиола	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA (5.1.6, 5.1.7)
5	Происхождение растворенного диоксида углерода (подтверждение вторичного брожения)	Масс-спектрометрия IRMS/SIRA (5.1.9)
6	Определение выдержки (созревания) в контакте с древесиной дуба	HPLC (5.1.10)
7	Присутствие карамельного колера ⁸	Колориметрия, спектрофотометрия (5.1.11, 5.1.12)
8	Состав α -дикарбонильных соединений (общая оценка подлинности и безопасности продукции с высоким содержанием спирта) ⁸	GC, HPLC (5.1.13, 5.1.14)

Для проведения идентификации компонентного состава винодельческой продукции в ГОСТ Р 59570-2021 предложен комплексный многоэтапный подход – единый алгоритм, пример которого представлен на рисунке 1 (исследование коньячного дистиллята). В научно-исследовательской лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ) Центра коллективного пользования (Научно-образовательного центра) Российского университета дружбы народов (РУДН) методы анализа, соответствующие единому аналитическому алгоритму ГОСТ Р 59570-2021, используются в фундаментальных, прикладных и поисковых исследовательских проектах в сотрудничестве с национальными и зарубежными научными партнерами, а также в текущих проектах по оказанию научно-технической и экспертной поддержки государственным, промышленным и торговым участникам российского рынка винодельческой продукции. В настоящей статье представлены примеры применения методов масс-

спектрометрии IRMS/SIRA отношений стабильных углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и спектроскопии NMR ядерного магнитного резонанса для исследования ботанического происхождения этанола, содержащегося в винодельческой продукции – коньячных дистиллятах, а также результаты применения метода HPLC для исследования специфичных соединений – фурановых альдегидов (фурфурола и гидроксиметилфурфурола) для установления факта добавления простого карамельного колера (Caramel I-Plain, E-150a) в коньячные дистилляты. Исследованные показатели и соответствующие им методы анализа используются в едином алгоритме идентификации компонентов винодельческой продукции, установленном в ГОСТ Р 59570-2021. Для проведения работ были использованы аналитические комплексы для масс-спектрометрии IRMS/SIRA на основе масс-спектрометра Delta V Advantage (ThermoFisher Scientific, США), спектроскопии NMR Ascend NEO 700 (Bruker, Германия) и HPLC LC-20 (Shimadzu, Япония) – рисунки 2-4.



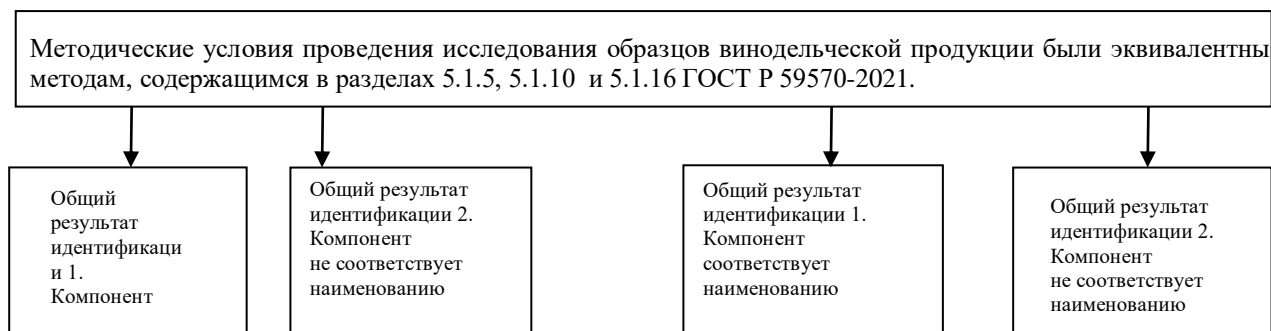


Рисунок 1 – Единый алгоритм идентификации компонента – этанола на примере исследования продукта с заявленным наименованием «Дистиллят коньячный»



Рисунок 2 – Аналитический комплекс для исследования состава стабильных изотопов легких элементов на базе IRMS/SIRA масс-спектрометра ThermoFisher Scientific Delta V Advantage (ЦКП (НОЦ) РУДН)

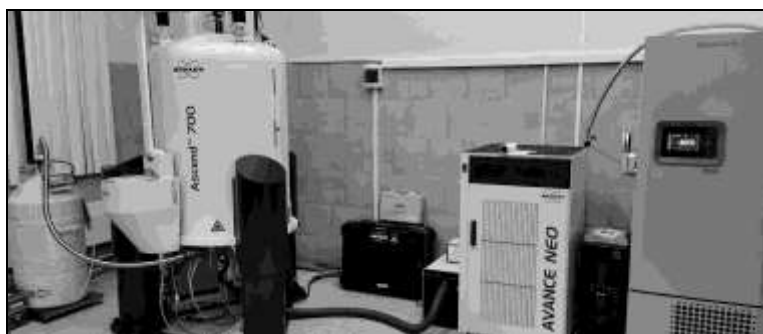


Рисунок 3 – Аналитический комплекс спектроскопии NMR ядерного магнитного резонанса Bruker Ascend NEO 700 с операционной частотой по протонам ^1H 700 МГц, дейтерию ^2H 107 МГц, криодатчиком и автосамплером (ЦКП (НОЦ) РУДН)



Рисунок 4 – Комплекс высокоэффективной жидкостной хроматографии HPLC Shimadzu LC-20 с автосамплером Sil-20A, спектрофотометрическим детектором SPD-20A, термостатируемой аналитической колонкой PerfectSil Target ODS-3HD длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм и размером частиц сорбента 5 мкм (ЦКП (НОЦ) РУДН)

Результаты и их обсуждение

Исследования с применением методов масс-спектрометрии IRMS/SIRA, спектроскопии NMR и HPLC проводили на образцах промышленной винодельческой продукции, производимой в Российской Федерации или поставляемой по импорту. В общей сложности было исследовано 66 образцов коньячных и винных дистиллятов с разным географическим

происхождением и сроками выдержки в контакте с древесиной дуба. Результаты исследования приведены в таблицах 3 и 4. Типичные примеры регистрации результатов измерений методами IRMS/SIRA и NMR представлены на рисунках 5-6. Отдельные примеры результатов хроматографического анализа состава фурановых альдегидов представлены на рисунках 7-9.

Таблица 3 – Результаты исследования изотопного состава углерода и водорода в этаноле коньячных дистиллятов методами IRMS/SIRA и NMR

№ пп	Образец	Метод IRMS/SIRA – изотопный состав углерода, $\delta^{13}C_{VPDB}$, ‰	Метод NMR – изотопный состав водорода (содержание дейтерия в молекуле этанола)		
			метильная группа (D/H) _г , ppt	метиленовая группа (D/H) _н , ppt	отношение R
1	Дистиллят-сырец (урожай 2020 г., Россия)	-28,42	99,54	132,66	2,67
2	Дистиллят коньячный молодой без выдержки (урожай 2020 г., Россия)	-27,58	96,44	128,02	2,65
3	Дистиллят коньячный, выдержка 3 года в эмалированных емкостях на дубовой клепке (урожай 2017 г., Россия)	-26,08	98,47	128,61	2,61
4	Дистиллят коньячный, выдержка 3 года в дубовых бочках (урожай 2017 г., Россия)	-25,64	96,68	130,28	2,70
5	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет в эмалированных емкостях на дубовой клепке (урожай 2015 г., Россия)	-24,10	103,54	135,96	2,63
6	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет в дубовых бочках (урожай 2013 г., Россия)	-26,81	99,33	126,87	2,55
7	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Франция)	-26,51	100,45	129,32	2,57

8	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Франция)	-26,39	102,08	130,93	2,57
9	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	-25,57	104,34	132,07	2,53
10	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	-26,28	105,15	134,76	2,56
11	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	-26,34	104,22	131,15	2,52
12	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	-25,85	100,57	123,63	2,46
13	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	-26,02	99,98	124,5	2,49
14	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	-25,39	98,72	123,47	2,50
15	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	-26,43	102,76	131,25	2,55
16	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	-26,24	103,17	131,58	2,55
17	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	-25,25	96,93	123,88	2,56
18	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	-26,38	96,52	124,56	2,58
19	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	-26,53	98,70	124,92	2,53
20	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	-26,34	97,44	124,26	2,55

Примечания к таблице 3:

1. Погрешность серии измерений показателя $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ не превышает 0,2 ‰, показателей (D/H)_I и (D/H)_{II} – 1,5 ppm.
2. Сведения об условиях выдержки образцов №№ 7-20 в контакте с древесиной дуба отсутствуют.

Таблица 4 - Результаты исследования состава фурановых альдегидов в коньячных и винных дистиллятах методом HPLC

№ пп	Образец	Концентрация, мг/л		Отношение концентраций R
		фурурол	гидроксиметил-фурурол	
1	2	3	4	5
1	Дистиллят-сырец без выдержки (Россия)	1,2	не обнаружен	более 1,0
2	Дистиллят молодой без выдержки (Россия)	10,2	не обнаружен	более 1,0
3	Дистиллят коньячный, выдержка 3 года в эмалированной емкости на дубовой клепке (Россия)	5,3	0,1	53,0
4	Дистиллят коньячный, выдержка 3 года в дубовой бочке (Россия)	9,4	0,2	47,0
5	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет в эмалированной емкости на дубовой клепке (Россия)	13,9	1,9	7,32
6	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет в дубовой бочке (Россия)	6,4	0,3	21,33
7	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Франция)	2,4	2,6	0,92
8	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Франция)	2,3	2,5	0,90
9	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	10,1	6,9	1,46

10	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	11,0	7,5	1,47
11	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	3,9	2,3	1,69
12	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	6,0	3,9	1,54
13	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	10,8	7,2	1,50
14	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	10,5	7,2	1,46
15	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	9,9	7,5	1,32
16	Дистиллят коньячный, выдержка 8 лет (Армения)	5,7	3,9	1,46
17	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	4,6	9,8	0,47
18	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	4,8	9,7	0,49
19	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,1	9,5	0,54
20	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,2	9,8	0,53
21	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,5	9,9	0,56
22	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,6	10,5	0,53
23	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,2	9,5	0,55
24	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	4,9	9,8	0,50
25	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	3,5	5,7	0,61
26	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	4,8	9,5	0,49
27	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,6	10,5	0,53
28	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,5	10,3	0,53
29	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	5,3	10,2	0,52
30	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Армения)	3,9	5,8	0,67
31	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	2,2	3,1	0,71
32	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	1,3	2,9	0,45
33	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	1,3	2,9	0,45
34	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	1,4	3,0	0,47
35	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	1,6	3,9	0,41
36	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	1,3	2,9	0,45
37	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	3,1	4,3	0,72
38	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	3,2	4,4	0,73

39	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	3,1	3,9	0,79
40	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	2,6	3,3	0,79
41	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	2,7	3,3	0,82
42	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	3,0	4,3	0,69
43	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	3,0	4,3	0,69
44	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	3,1	4,1	0,76
45	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет (Казахстан)	3,5	5,9	0,59
46	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет (Казахстан)	3,3	5,7	0,58
47	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет (Казахстан)	3,2	5,6	0,57
48	Дистиллят коньячный, выдержка 5 лет (Казахстан)	2,1	5,1	0,41
49	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет (Казахстан)	1,9	4,7	0,40
50	Дистиллят коньячный, выдержка 6 лет (Казахстан)	3,5	5,9	0,59
51	Дистиллят винный без выдержки (Армения)	3,4	не обнаружен	более 1,0
52	Дистиллят винный без выдержки (Армения)	3,5	не обнаружен	более 1,0

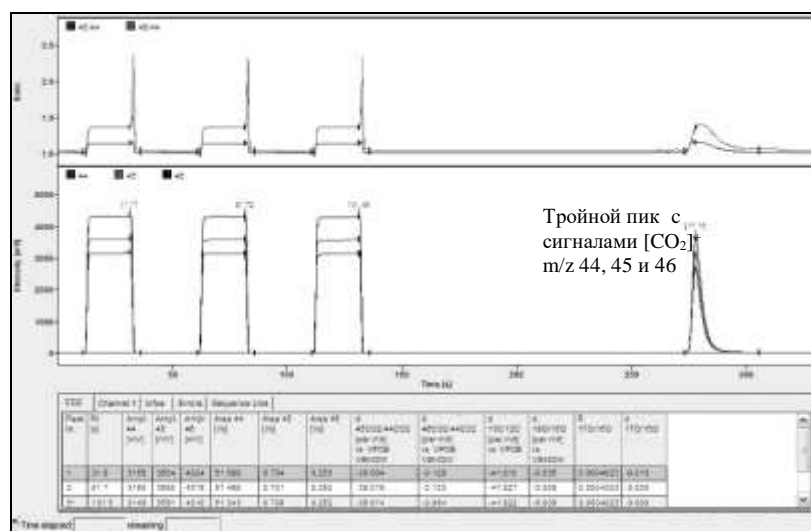


Рисунок 5 – Типичный графический и цифровой модуль регистрации сигналов молекул изотопомеров диоксида углерода ([CO₂]⁺ m/z = 44, 45, 46), образовавшегося в ходе окислительно-восстановительного преобразования этанола, выделенного из коньячного дистиллята, в методе IRMS/SIRA (аппаратная модификация GC-IRMS/SIRA – газохроматографическое выделение этанола из образца без предварительной пробоподготовки путем дистилляции [12])

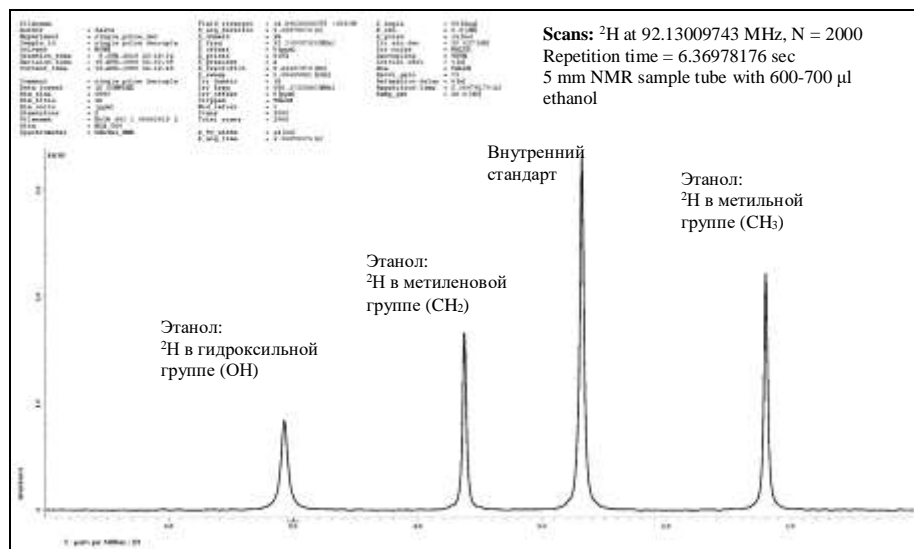


Рисунок 6 – Типичный спектр сигналов дейтерия в структурных группах молекулы этанола, выделенного из коньячного дистиллята, в методе NMR [13]

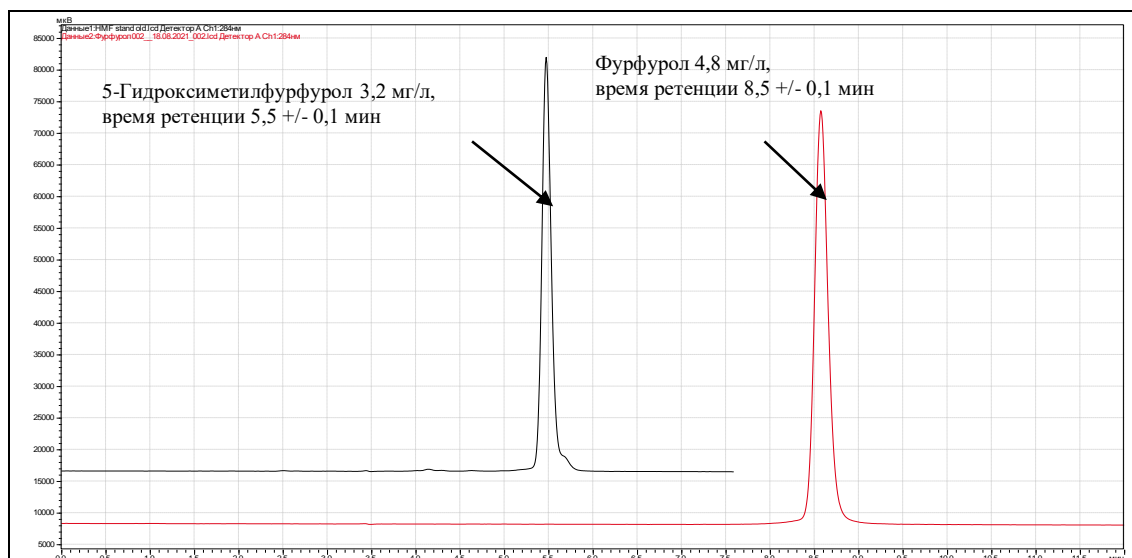


Рисунок 7 - Хроматограмма модельных растворов 5-гидроксиметилфурфуrolа и фурфуrolа, использованных для градуировки HPLC хроматографа для исследования состава фурановых альдегидов в винодельческой продукции

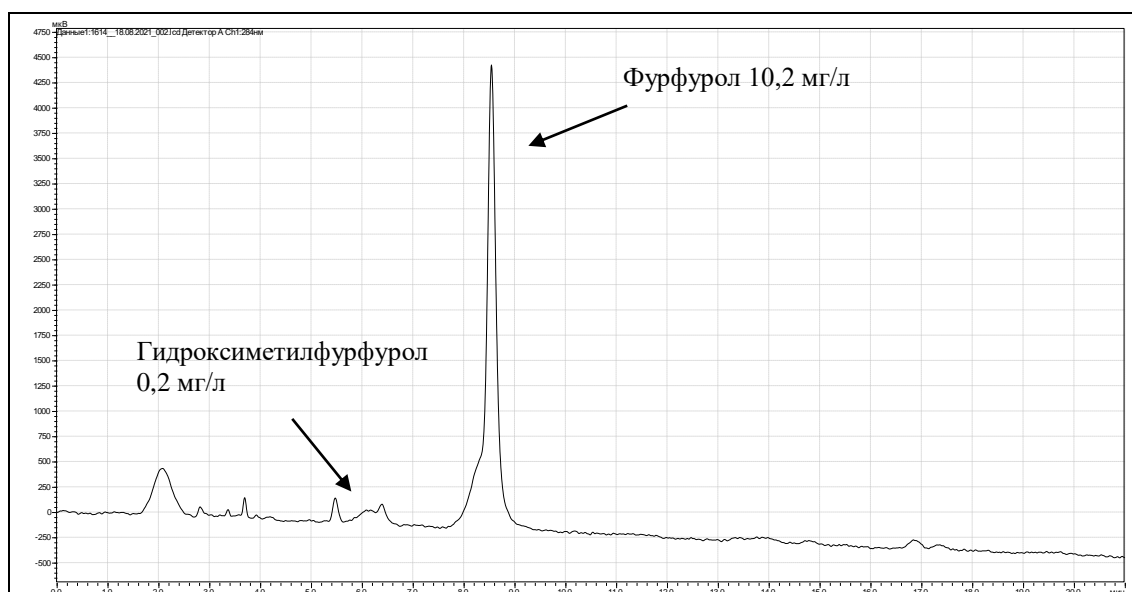


Рисунок 8 – Хроматограмма коньячного дистиллята молодого, без выдержки в контакте с древесиной дуба

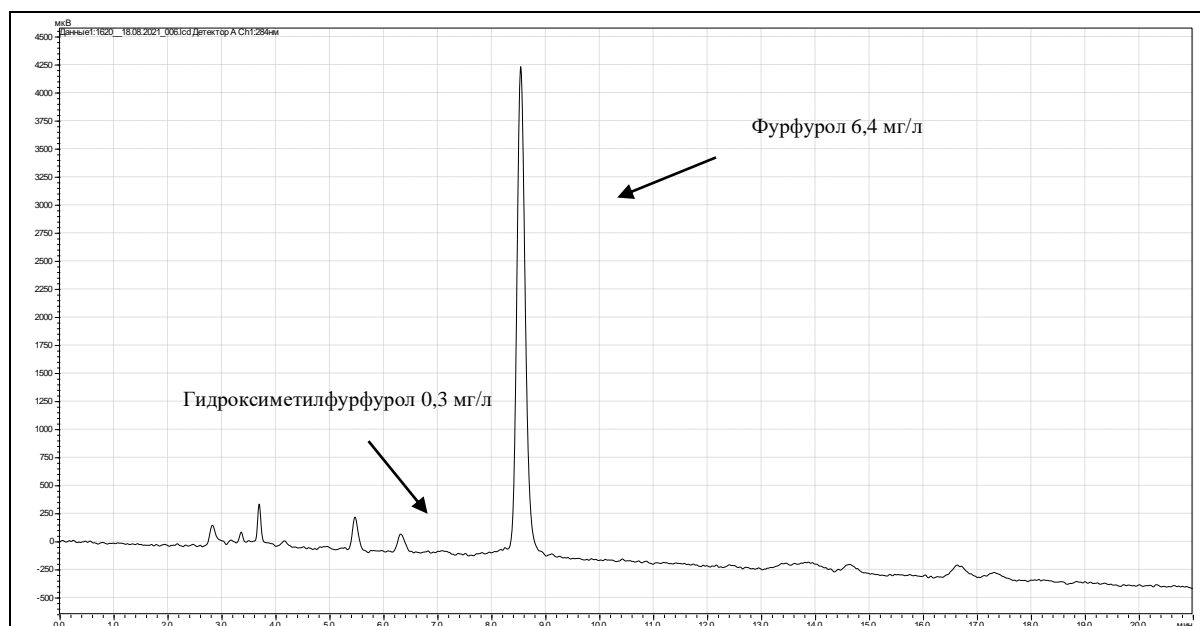


Рисунок 9 – Хроматограмма коньячного дистиллята, выдержка 6 лет в дубовой бочке

Заклучение, выводы

Результаты проведенных исследований, представленные в таблицах 3-4, в части данных о распределении дейтерия (^2H) в структурных группах молекулы этанола и составе фурановых альдегидов получены впервые на образцах промышленных продуктов виноделия, которые изготавливаются и выпускаются в коммерческий оборот в условиях современного рынка винодельческой продукции Российской Федерации и стран ЕАЭС. Новый стандарт ГОСТ Р 59570-2021 в

рамках нормативного документа по стандартизации впервые предоставляет возможность для интерпретации (оценки) результатов исследования, что в свою очередь обеспечивает высокий уровень объективности и достоверности общего результата идентификации компонентного состава винодельческой продукции в соответствии с задачей, поставленной перед экспертами (табл. 2).

В основе экспертной оценки (интерпретации) результатов анализа в ГОСТ Р 59570-2021 лежат обоснованные в рамках базы

научных знаний, сформированной по библиографическим источникам, данные (нормы) о количественных интервалах изменения значений показателей изотопного состава легких элементов в целевых (специфичных) компонентах винодельческой продукции, определяемых указанными выше методами анализа - этаноле, сахарах, глицерине, воде, углекислом газе и др. (напр., $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H(D)}$, $(\text{D/H})_I$, $(\text{D/H})_{II}$, R и др.). Результаты ряда исследований, вошедших в базу научных знаний и определивших в т.ч. основы для установления количественных критериев идентификации в ГОСТ Р 59570-2021, содержатся в открытых публикациях, отдельные примеры которых приведены ниже в списке использованной литературы [8, 12-22].

С учетом важности обеспечения высокой степени объективности и достоверности результата экспертной оценки (интерпретации результатов) количественные интервалы в ГОСТ Р 59570-2021 дополнены комментариями, обязательными для принятия во внимание для учета природных (напр., климат характеристики географического объекта выращивания и переработки винограда) и техногенных (напр., агротехнологии выращивания винограда, в том числе интенсивность орошения, технологии вина, коньяка, коньячных дистиллятов, производственное оборудование и т.д.) факторов, оказывающих влияние на характеристики винодельческой продукции.

Для интерпретации результатов исследований, представленных в настоящей статье, используются сведения - количественные критерии для оценки исследованных показателей, которые содержатся в разделе 5.2.2 (табл.53) ГОСТ Р 59570-2021.

1. Применение масс-спектрометрического метода IRMS/SIRA и метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса NMR

Количественные результаты исследований стабильных изотопов углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) и водорода $^2\text{H(D)}$ масс-спектрометрическим методом IRMS/SIRA и методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса NMR подтверждают виноградное происхождение всех образцов дистиллятов (№№ 1-20, табл. 3), изготовленных в разных географических регионах. Полученные количественные значения показателя изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ всех образцов полностью соответствуют общему интервалу

изменения данной величины для этанола виноградного происхождения, установленному в ГОСТ Р 59570-2021 – от -30,70 до -20,93 ‰ (раздел 5.2.2, табл. 53 стандарта). Для интерпретации результатов исследования методом NMR изотопного состава водорода в метильной и метиленовой группах молекул этанола в ГОСТ Р 59570-2021 для спирта виноградного происхождения установлены соответствующие интервалы – $(\text{D/H})_I = 97,0-106,0$ ppm, $(\text{D/H})_{II} = 121,0-136,0$ ppm, R = 2,28-2,78 ppm.

По результатам исследований изотопного состава легких элементов в дистиллятах в рамках существующей матрицы образцов можно сделать два дополнительных вывода:

- результаты, полученные методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса NMR, не подтверждают обоснованность применения таких количественных диапазонов изменения значений показателя $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ как диапазоны «от -29 до -26 ‰» или «от -29 до -25,5 ‰», которые ранее предлагались в отдельных документах для подтверждения виноградного происхождения спирта, содержащегося в винодельческой продукции;

- научные данные, полученные методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса NMR при исследовании ограниченного количества образцов (№№ 1-20, табл. 3), позволяют сделать предварительный вывод о возможности применения данной аналитической методологии для установления географического происхождения винодельческой продукции.

Так, например, последний вывод может быть обоснован количественными данными изменения показателя R (табл. 3), которые для дистиллятов из России лежат в диапазоне от 2,55 до 2,70, дистиллятов из Армении – от 2,50 до 2,56, из Казахстана – от 2,55 до 2,58. Несомненно, этот вывод из-за ограниченного количества исследованных образцов необходимо считать предварительным.

В качестве дополнительного вывода можно также отметить преимущества метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса NMR перед масс-спектрометрическим методом IRMS/SIRA. В отличие от последнего метода спектроскопия ядерного магнитного резонанса NMR по причине существенно более высокой селективности определения, основанной на прямом измерении целе-

вых изотопов (напр., ^2H , ^{13}C , ^{31}P и др.) в структурных группах молекул веществ, позволяет устанавливать различия, например, между спиртами, полученными брожением углеводов растений, относящихся к одной и той же группе фотосинтеза (напр., виноград и сахарная свекла входят в группу растений С3-пути фотосинтеза). Таким образом, метод NMR в мировой экспертной практике является основной (арбитражной) методологией для решения задачи определения ботанического происхождения этанола, входящего в состав винодельческой продукции.

2. Применение метода HPLC

Результаты применения метода HPLC для анализа фурановых альдегидов говорят о доминирующем накоплении фурфурола в дистиллятах в процессе их созревания в контакте с древесиной дуба. Гидроксиметилфурфурол синтезируется в меньших количествах или практически отсутствует в дистилляте-сырце и молодом дистилляте без выдержки в контакте с древесиной дуба. Внесение в дистилляты простого карамельного колера, в котором содержание гидроксиметилфурфурола достигает 12-13 г/кг, а фурфурол представлен в значительно меньших количествах (0,15-17 г/кг), приводит к увеличению количества гидрокси-метилфурфурола и изменению показателя R до граници ниже 1,0.

С учетом запрета для добавления в коньячные дистилляты пищевого красителя – простого карамельного колера (Caramel I-Plain, E-150a) применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для исследования состава фурановых альдегидов и критериев интерпретации результатов анализа, например, показателя R, установленных в ГОСТ Р 59570-2021, позволяет с высокой степенью достоверности выявить недопустимую манипуляцию состава винодельческой продукции.

В заключение необходимо отметить, что исследования с использованием как приведенных в настоящей статье методов, так и других методов, установленных в ГОСТ Р 59570-2021, должны быть продолжены не только в сторону увеличения количества образцов, но и в сторону расширения программы, в которую наряду с изучением состава готовой продукции целесообразно включить работы по исследованию исходного сырья – винограда, а также исследо-

ванию природно-климатических и агротехнических условий районов (терруаров) его произрастания. Подобная исследовательская программа может быть эффективно реализована в рамках совместных проектов с заинтересованными научными партнерами, промышленными объединениями и/или государственными организациями стран ЕАЭС, ближнего и дальнего зарубежья, в которых виноградарство и виноделие являются одним из приоритетных секторов экономики. В свою очередь совместные проекты обеспечивали бы более эффективное и активное межгосударственное взаимодействие в рамках деятельности Международной межправительственной организации по виноградарству и виноделию OIV, в которой в соответствии с решением 19-й Генеральной ассамблеи OIV, прошедшей 12.07.2021 г. в г. Париже (Франция), русский язык наряду с английским, французским, немецким, испанским и итальянским получил статус официального языка этой авторитетной организации мирового виноградарства и виноделия. Результаты совместных исследований вне всякого сомнения способствовали бы повышению конкурентоспособности и экспортного потенциала винодельческой продукции стран-участников научных проектов. Центр коллективного пользования (Научно-образовательный центр) Российского университета дружбы народов (РУДН) располагает необходимой научно-исследовательской инфраструктурой, квалификацией и знаниями, готов к осуществлению совместных научных проектов с заинтересованными партнерами на национальном, межгосударственном и международном уровнях.

Исследования выполнены в научно-исследовательской лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ) и исследовательских лабораториях Научно-образовательного ресурсного центра «Фармация»/Центра коллективного пользования (научно-образовательного центра) РУДН в рамках текущих фундаментальных и прикладных проектов по изучению сельскохозяйственного растительного сырья и изготовленных из него пищевых продуктов, проводимых в Российском университете дружбы народов (РУДН) в сотрудничестве с отраслевыми объединениями НО «Союз виногра-

дарей и виноделов России» (СВВР) и НКО «Союз производителей коньяка» («Союзконьяк»), предприятиями, государственными ведомствами, национальными и зарубежными научными партнерами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ

1. Национальный доклад «Винный рынок России 2020. Аналитическое исследование проекта «Винный гид России» Роскачества». – М.: Роскачество, 2020.- 34 с.
2. Технический регламент ТР ЕАЭС 047/2018 «О безопасности алкогольной продукции». Эділет, №98.- 2018г-46 с.
3. Федеральный закон от 27 декабря 2019 г. № 468-ФЗ «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации». Электр ресурс pravo.gov.ru
4. Федеральный закон от 22 ноября 1995 г. № 171-ФЗ «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции». Электр ресурс pravo.gov.ru
5. Федеральный закон от 02 января 2000 г. № 29-ФЗ «О качестве и безопасности пищевых продуктов».
6. Колеснов А.Ю. Комментарии к Проекту перечней стандартов к ТР ЕАЭС 047/2018 / Контроль качества продукции, 2021.- 10.- с. 34-36.
7. Гержилова В.Г. Методы теххимического контроля в виноделии // Симферополь: Национальный институт винограда и вина «Магарач», Союз виноделов Крыма, 2009.- С. 156-250.
8. Sun D.-W. Modern Techniques for Food Authentication // Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo: Academic Press Elsevier, 2008.- P. 247-320.
9. Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis // International Organisation of Vine and Wine (OIV), 2019.- vol. 1.- 593 p. (режим доступа <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis>).
10. Compendium of International Methods of Spirituous Beverages of Vitivicultural Origin Analysis // International Organisation of Vine and Wine (OIV), 2019.- 226 p. (режим доступа <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis>).
11. AOAC International «Official Surplus Method 948.07. Caramel in Wines», 2000.- 1 p.
12. Колеснов А.Ю., Цимбалаев С.Р., Шольц-Куликов Е.П., Геок В.Н. Хроматомасс-спектрометрия GC-IRMS/SIRA стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в летучих органических соединениях Аналитика, 2018.- 3(40).- С. 264-272.
13. Ivlev V., Vasil'ev V., Kalabin G., Kolesnov A., Zenina M., Anikina N., Gnilomedova N., Gerzhikova V., Egorov E., Guguchkina T., Antonenko M. New approach for wine authenticity screening by a cumulative ^1H and ^2H qNMR // BIO Web of Conferences, 2019.- 15.- 02022.- 6 p.
14. Елисеев М.Н., Осипова В.П., Емельянова Л.К., Лакутин Д.Г., Алексеева, О.М. Показатели, формирующие качество и идентификацию коньяков Франции Вестник ВГУИТ. Пищевая биотехнология, 2019.- 81.- 1.- С. 66-71.
15. Оселедцева И.В. Совершенствование методики контроля качества коньячной продукции / Научные труды КубГТУ, 2016.- 14.- с. 472-480.
16. Canas S. Phenolic composition and related properties of aged wine spirits: influence of barrel characteristics. A Review Beverages, 2017.- 3(55).- 22 p. (режим доступа DOI: 10.3390/beverages3040055).
17. Christoph N., Hermann A., Wachter H. 25 Years authentication of wine with stable isotope analysis in the European Union – Review and outlook // BIO Web of Conferences, 2015.- 5.- 02020.- 8 p.
18. Jackson R.S. Wine Science. Principles and Applications // Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo: Academic Press Elsevier, 2008.- PP. 586-589.
19. Kolesnov A., Zenina M., Tsimbalaev S., Davlyatshin D., Ganin M., Anikina N., Agafonova N., Egorov E., Guguchkina T., Prakh A., Antonenko M. Scientific study of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ carbon and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oxygen stable isotopes biological fractionation in grapes in the Black Sea, Don Basin and the Western Caspian regions // BIO Web of Conferences, 2017.- 9.- 02020.- 8 p.
20. Kolesnov A., Zenina M., Tsimbalaev S., Tereshenko G., Torshina L., Anikina N., N. Gnilomedova N., Gerzhikova V., Egorov E., Guguchkina T., Prakh A., Antonenko M. Mass-spectrometric study on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ carbon and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oxygen stable isotopes distributions in grapes and wines from the Black Sea regions // BIO Web of Conferences, 2019.- 12.- 02036.- 6 p.
21. Rossmann A. Report «Wine stable isotope analytics and the EU wine data bank – methodology, experiences and limitations» // Isolab GmbH - Laboratorium für Stabile Isotope, Schweitenkirchen, Germany, 2017.- 34 p.
22. Van Leeuwen C., Trégoat O., Choné X., Bois B., Pernet D., Gaudillère J.-P. Vine water status is a key factor in grape ripening and vintage quality for red Bordeaux wine. How can it be assessed for vineyard management purposes? / Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 2009.- 43.- PP. 121-134.

REFERENCES

1. Natsional'nyi doklad «Vinnyi rynek Rossii 2020. Analiticheskoe issledovanie proekta «Vinnyi gid RossiI» RoskachestvA» // M.: Roskachestvo, 2020.- 34 s. (in Russian)
2. Tekhnicheskii reglament TR EAEHS 047/2018 «O bezopasnosti alkohol'noi produktsiI». Ədilet, №98.- 2018g.-46 s. (in Russian)
3. Federal'nyi zakon ot 27 dekabrya 2019 g. № 468-FZ «O vinogradarstve i vinodelii v Rossiiskoi FederatsiiI». Ehlektresurs pravov.gov.ru (in Russian)
4. Federal'nyi zakon ot 22 noyabrya 1995 g. № 171-FZ «O gosudarstvennom regulirovaniy proizvodstva i oborota ehtilovogo spirta, alkohol'noi i spirtosoderzhashchei pro-duktsii i ob ogranichenii potrebleniya (ras-pitiya) alkohol'noi produktsiI». Ehlektresurs pravov.gov.ru (in Russian)
5. Federal'nyi zakon ot 02 yanvarya 2000 g. № 29-FZ «O kachestve i bezopasnosti pishchevykh produktovV». (in Russian)
6. Kolesnov A.YU. Kommentarii k Proektu perechnei standartov k TR EAEHS 047/2018 / Kontrol' kachestva produktsiI, 2021.- 10.- S. 34-36. (in Russian)
7. Gerzhikova V.G. Metody tekhnokhimi-cheskogo kontrolya v vinodelii // Simferopol': Natsional'nyi institut vino-grada i vina «MagaraCH», Soyuz vinodelov Kryma, 2009.- S. 156-250. (in Russian)
8. Sun D.-W. Modern Techniques for Food Authentication // Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo: Academic Press Elsevier, 2008.- P. 247-320.
9. Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis // International Organisation of Vine and Wine (OIV), 2019.- vol. 1.- 593 p. (режим доступа <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis>).
10. Compendium of International Methods of Spirituous Beverages of Vitivicultural Origin Analysis // International Organisation of Vine and Wine (OIV), 2019.- 226 p. (режим доступа <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis>).
11. AOAC International «Official Surplus Method 948.07. Caramel in Wines», 2000.- 1 p.
12. Kolesnov A.YU., Tsimbalaev S.R., Shol'ts-Kulikov E.P., Geok V.N. Khromatomass-spektrometriya GC-IRMS/SIRA stabil'nykh izotopov ugleroda 13S/12S v letuchikh organicheskikh soedineniyakh // Analitika, 2018.- 3(40).- S. 264-272. (in Russian)
13. Ivlev V., Vasil'ev V., Kalabin G., Kolesnov A., Zenina M., Anikina N., Gnilomedova N., Gerzhikova V., Egorov E., Guguchkina T., Antonenko M. New approach for wine authenticity screening by a cumulative ¹H and ²H qNMR // BIO Web of Conferences, 2019.- 15.- 02022.- 6 p.
14. Eliseev M.N., Osipova V.P., Emel'yanova L.K., Lakutin D.G., Alekseeva, O.M. Pokazateli, formiruyushchie kachestvo i identifikatsiyu kon'yakov Frantsii Vestnik VGUIT. Pishchevaya biotekhnologiya, 2019.- 81.- 1.- s. 66-71. (in Russian)
15. Oseledtseva I.V. Sovershenstvovanie metodiki kontrolya kachestva kon'yachnoi produktsiI / Nauchnye trudy KuBGTU, 2016.- 14.- S. 472-480. (in Russian)
16. Canas S. Phenolic composition and related properties of aged wine spirits: influence of barrel characteristics. A Review Beverages, 2017.- 3(55).- 22 p. (режим доступа DOI: 10.3390/beverages3040055).
17. Christoph N., Hermann A., Wachter H. 25 Years authentication of wine with stable isotope analysis in the European Union – Review and outlook // BIO Web of Conferences, 2015.- 5.- 02020.- 8 p.
18. Jackson R.S. Wine Science. Principles and Applications // Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo: Academic Press Elsevier, 2008.- PP. 586-589.
19. Kolesnov A., Zenina M., Tsimbalaev S., Davlyatshin D., Ganin M., Anikina N., Agafonova N., Egorov E., Guguchkina T., Prakh A., Antonenko M. Scientific study of ¹³C/¹²C carbon and ¹⁸O/¹⁶O oxygen stable isotopes biological fractionation in grapes in the Black Sea, Don Basin and the Western Caspian regions // BIO Web of Conferences, 2017.- 9.- 02020.- 8 p.
20. Kolesnov A., Zenina M., Tsimbalaev S., Tereshenko G., Torshina L., Anikina N., N. Gnilomedova N., Gerzhikova V., Egorov E., Guguchkina T., Prakh A., Antonenko M. Mass-spectrometric study on ¹³C/¹²C carbon and ¹⁸O/¹⁶O oxygen stable isotopes distributions in grapes and wines from the Black Sea regions // BIO Web of Conferences, 2019.- 12.- 02036.- 6 p.
21. Rossmann A. Report «Wine stable isotope analytics and the EU wine data bank – methodology, experiences and limitations» // Isolab GmbH - Laboratorium für Stabile Isotope, Schweitenkirchen, Germany, 2017.- 34 p.
22. Van Leeuwen C., Trégoat O., Choné X., Bois B., Pernet D., Gaudillère J.-P. Vine water status is a key factor in grape ripening and vintage quality for red Bordeaux wine. How can it be assessed for vineyard management purposes? / Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 2009.- 43.- PP. 121-134.