

Установление критериев подлинности меда с использованием методов изотопной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой



Л. А. Оганесянц[✉], А. Л. Панасюк[✉],
Д. А. Свиридов^{*}[✉], М. Ю. Ганин[✉]

Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной
и винодельческой промышленности^{ROR}, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 20.06.2025

Принята после рецензирования: 14.08.2025

Принята к публикации: 02.09.2025

*e-mail: labvin@yandex.ru

© Л. А. Оганесянц, А. Л. Панасюк, Д. А. Свиридов,
М. Ю. Ганин, 2025



Аннотация.

Мед является неотъемлемой частью продуктовой корзины широких слоев населения. На сегодняшний день высока доля фальсифицированных образцов, представленных на продовольственном рынке. Используемые в настоящее время методы оценки подлинности меда не всегда позволяют выявить фальсифицированную продукцию. Цель исследования – выявить набор параметров методами изотопной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, по значениям которых возможно выявление фальсифицированных образцов меда.

Исследовано 54 образца меда различного ботанического и географического происхождения, а также 25 образцов сахаров и сахаросодержащих добавок из различного сырья. В исследуемых образцах на основе значений изотопных характеристик общего углерода (брутто) и отдельно белковой фракции рассчитана доля экзогенных сахаров из C4-типа растений. С целью возможной оценки подлинности ботанического и географического происхождения в образцах измерены массовые концентрации 71 элемента с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой.

Преимущество предложенного метода в сравнении с общепринятым заключается в возможности дополнительно устанавливать присутствие свекловичных сахаров в меде, а также в более простой пробоподготовке, не требующей использования реактивов. Элементный профиль меда разнообразен и представлен широким набором показателей. При этом 22 элемента не обнаружены (Be, Sm, V, Eu, Cr, As, Se, Rh, Pd, Sb, Tb, Er, Tm, Re, Ir, Pt, Lu, Ho, Au, Hg, Te, Bi). Качественное и количественное содержание элементов в некоторых образцах отличалось от других, что, скорее всего, связано больше с ботаническим происхождением, чем с географическим. Так, некоторые образцы достаточно дорогих видов меда (сосновый, падевый, манука, разнотравья с высоким содержанием пади и пыльцы каштана) характеризуются высоким содержанием ряда элементов (Zn, Cu, Al, Mn и др.).

Использование установленных критериев при оценке подлинности меда в перспективе позволит значительно сократить долю фальсифицированного меда как потребляемого в свежем виде, так и используемого для производства медовых напитков.

Ключевые слова. Мед, фальсификация, идентификация, сахаросодержащие добавки, экзогенные сахара, изотопная масс-спектрометрия, ботаническое происхождение, географическое место происхождения

Для цитирования: Оганесянц Л. А., Панасюк А. Л., Свиридов Д. А., Ганин М. Ю. Установление критериев подлинности меда с использованием методов изотопной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 4. С. 755–766. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-4-2605>

Isotope Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Honey Authentication



Lev A. Oganesyants[✉], Alexander L. Panasyuk[✉],
Dmitriy A. Sviridov*, Mikhail Yu. Ganin[✉]

All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry^{ROR}, Moscow, Russia

Received: 20.06.2025

*e-mail: labvin@yandex.ru

Revised: 14.08.2025

© L.A. Oganesyants, A.L. Panasyuk, D.A. Sviridov, M.Yu. Ganin, 2025

Accepted: 02.09.2025



Abstract.

Honey is a popular product and one of the most faked foods in the world. Current authentication methods remain rather ineffective. In this study, isotope radio mass spectrometry (IRMS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) made it possible to reveal a set of criteria that could be used to identify fake honey.

The research featured 54 samples of honey of various botanical and geographical origin, as well as 25 samples of sugars and sugar-containing additives. By obtaining the isotopic profile of total carbon and the protein fraction, the authors calculated the proportion of exogenous sugars from C4 plants. The ICP-MS method was used to assess the botanical and geographical profile based on the mass concentrations of 71 elements.

The method was able to detect the presence of beet sugars; the sample preparation did not require reagents. The elemental profile proved diverse and involved a wide range of parameters. However, 22 elements were not detected (Be, Sm, V, Eu, Cr, As, Se, Rh, Pd, Sb, Tb, Er, Tm, Re, Ir, Pt, Lu, Ho, Au, Hg, Te, Bi). The qualitative and quantitative differences in elemental content were most likely associated with the botanical origin, not the harvesting location. Some samples of expensive honeys (pine, honeydew, manuka, herbs with honeydew and chestnut pollen, etc.) were rich in Zn, Cu, Al, Mn, etc.

The new criteria may simplify the procedure of honey authentication and reduce the share of fake honey on the market as a separate product or a formulation ingredient in mead beverages.

Keywords. Honey, food adulteration, identification, sugar-containing additives, exogenous sugars, isotope mass spectrometry, botanical origin, geographical origin

For citation: Oganesyants LA, Panasyuk AL, Sviridov DA, Ganin MYu. Isotope Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Honey Authentication. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2025;55(4):755–766. (In Russ.) <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-4-2605>

Введение

Пчеловодство – это отрасль сельского хозяйства, связанная с разведением пчел и уходом за ними с целью получения таких продуктов, как мед, воск, прополис, пчелиный яд и др. Данные продукты обеспечивают как внутренний рынок, так и экспортную базу. В России пчеловодство имеет глубокие исторические корни и играет важную роль в аграрном секторе страны. Активное развитие промышленного пчеловодства началось в XIX–XX вв. При этом традиционные методы, такие как использование дупляных ульев и бортей, долгое время сочетались с более современными пасеками и рамочными системами. Большая часть продуктов пчеловодства представлена непосредственно пчелиным медом, который обладает набором ценных качеств [1–4]. Кроме того, пчелы вносят значительный вклад в сельское хозяйство, способствуя опылению культурных растений. Производство меда в мире на сегодняшний день достигает 1,2 млн т в год, однако

даже этого количества недостаточно, чтобы удовлетворить спрос рынка [5].

Мед является сложным природным продуктом, который характеризуется разнообразным химическим составом, включающим в себя углеводы, витамины, минеральный комплекс, полифенолы, ферменты, аминокислоты, антиоксиданты и другие физиологически важные соединения. В общей сложности в меде может содержаться до 300 различных компонентов, треть из которых присутствует в каждом натуральном образце меда. Основной компонент меда – углеводы (составляют до 95 % общего объема), представляющие собой преимущественно простые сахара (глюкоза и фруктоза). Витамины в меде представлены в основном группой В, в том числе тиамином, рибофлавином, ниацином, пантотеновой кислотой и пиридоксином. Минеральный комплекс включает кальций, магний, калий, натрий, железо и цинк. Азотистые соединения составляют около 1 % от общей массы меда. Ферменты

представлены в основном диастазой и инвертазой. Они участвуют в расщеплении углеводов до более простых форм, способствуя активизации обмена веществ. Антиоксидантные свойства меда обеспечиваются главным образом рядом фенольных веществ, в том числе кверцетином, галловой, п-кумаровой кислотой и некоторыми другими соединениями. Таким образом, химический состав меда обуславливает высокие пищевые, профилактические и иммуномодулирующие свойства. Мед является сырьем для ряда алкогольных и безалкогольных напитков. Использование поддельного меда при производстве медовых напитков, сбитней и медовухи приведет к тому, что конечный продукт не будет соответствовать предъявляемым требованиям.

В связи с этим проведение исследований, направленных на выявление критериальных параметров, позволяющих подтвердить подлинность меда и продуктов на его основе, является особо важным в рамках обеспечения населения продуктами питания надлежащего качества, а также защиты интересов добросовестных производителей продукции пчеловодства.

Подлинность меда, как и любого другого пищевого продукта, является важнейшим критерием качества и обуславливает его безопасность и здоровую рыночную конкуренцию. На сегодняшний день при идентификации меда используют широкий спектр инструментальных методов анализа, в том числе ВЭЖХ, ГХ/ГХ-МС, ТСХ/ВЭТСХ, спектроскопические и др. [6–8].

Среди инструментальных методов стоит выделить изотопную масс-спектрометрию (SIRA), которая является надежным инструментом при оценке качества и подлинности широкого ряда пищевых продуктов [9, 10]. Этот метод часто незаменим в случаях, когда физико-химические свойства фальсификата оказываются идентичными оригинальному продукту.

Основным видом фальсификации меда остается внесение сахаросодержащих веществ в продукт. Для этой цели обычно используют сиропы, полученные из растений с C4-типом фотосинтеза, таких как кукуруза и сахарный тростник. Значительная разница изотопной сигнатуры элементов в составе C3- и C4-растений (и продуктах их переработки) открывает широкие возможности для использования метода изотопной масс-спектрометрии при идентификации меда. Особый интерес в рамках вопроса идентификации меда представляет его белковая составляющая. В натуральном меде белковая и углеводная составляющие образуются одновременно из одного источника. Поэтому значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ в них должны находиться в схожих диапазонах. Эта особенность позволяет существенно снизить предел обнаружения экзогенных сахаров из C4-растений в меде. Так, различие значений показателя $\delta^{13}\text{C}$ белков более чем на 1 % свидетельствует о фальсификации меда [9, 11]. Кроме того, немецкие ученые [12] предложили способ выявления фальсификата маточного молочка, основываясь на значениях показателя $\delta^{15}\text{N}$ в выде-

ленном из него белке. Данное исследование имеет особую значимость ввиду высокой стоимости маточного молочка и, как следствие, большой доли фальсификатов на потребительском рынке.

Другим важным вопросом является установление ботанического и географического происхождения меда. Подлинность меда по его ассортиментному признаку является одним из наиболее важных элементов как в обеспечении здоровой конкуренции среди производителей, так и в защите интересов потребителей. На сегодняшний день при идентификации ботанического происхождения меда наибольшее распространение получили органолептический (сенсорный) и палинологический (пыльцевой) методы анализа. Цель органолептического метода – оценить внешний вид, аромат и вкус меда. Палинологический метод анализа основан на диагностике видовой принадлежности пыльцы. Учитывая трудности, связанные с традиционной палинологией, в качестве альтернативы разрабатывают новые аналитические методологии для определения ботанического происхождения меда, в том числе основанные на инструментальных методах анализа.

Географическое происхождение меда представляет собой важный фактор, влияющий на формирование его физико-химического состава и уникальных свойств. Так, образцы меда из идентичных ботанических источников могут демонстрировать значительные различия в составе в зависимости от таких факторов, как климатические условия, минеральный состав почвы, особенности растений-медоносов, породы пчел и др. В связи с этим многие исследователи подчеркивают важность установления подлинности ботанического и географического происхождения меда на основе выявления уникальных характеристик. Данный принцип идентификации предполагает создание базы данных, с помощью которой будет проводиться сравнение значений, полученных для исследуемых образцов меда [13].

Цель исследования – выявить набор параметров методами изотопной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, по значениям которых возможно выявление фальсифицированных образцов меда.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись 54 образца меда различного ботанического и географического происхождения (табл. 1), 25 образцов сахаров и сахаросодержащих веществ.

Выделение белковой фракции меда проводили по европейскому протоколу AOAC 998.12. [14–17]. Отсутствие белка в пробе может служить одним из признаков его недоброкачественности [18]. В натуральном меде, как правило, присутствуют белки, за исключением некоторых редких сортов цитрусового меда.

Для определения соотношения изотопов углерода и азота применяли изотопный масс-спектрометр Delta Advantage V (Thermo Fisher Scientific, США)

со вспомогательными дополнительными модулями Conflo IV и Flash IRMS того же производителя. Пробы подавались в элементный анализатор через автодозатор для твердых проб, при этом анализ одной пробы длился около 10 мин. Для калибровки ориентировались на следующие эталонные стандарты геологической службы США (USGS) и МАГАТЭ: вьетнамский мед USGS82, канадский мед USGS83, кофеин IAEA 600 и масло NBS22.

Для определения изотопного состава элементов этилового спирта использовали изотопный масс-спектрометр с автосамплером AI-AS 1300 для жидких проб (Thermo Scientific, США). В качестве калибровочных стандартов-эталонов применяли сертифицированные образцы воды МАГАТЭ-USGS и этилового спирта: VSMOW2, USGS47, SLAP2, BCR656. Анализ проводили в соответствии с методом, описанным в патенте RU 2 809 285 C1 (разработанном ВНИИПБиВП).

Таблица 1. Список исследуемых образцов меда

Table 1. Honey samples

№	Наименование меда	Место происхождения	№	Наименование меда	Место происхождения
1	Мед липовой	Московская область	28	Мед	Республика Дагестан
2	Мед разнотравный	Московская область	29	Мед горный-акацьевый	Абхазия
3	Мед цветочный	Коломна	30	Мед	Алтайский край, поселок Березовка
4	Мед гречишный	Коломна	31	Мед горный	Алтайский край
5	Мед	Дмитров	32	Мед падевый	Республика Якутия
6	Мед гречишный	Дмитров	33	Мед разнотравный-падевый	Республика Якутия
7	Мед клюквенный	Костромская область	34	Мед весенний	Дальний восток, Уссурийский район
8	Мед	Рязанская область	35	Мед	Дальний восток, Хабаровск
9	Мед подсолнечниковый	Рязанская область, Захаровский район	36	Мед липовый	Дальний Восток, Уссурийский район
10	Мед гречишный	Рязанская область, Касимов	37	Мед разнотравный	Дальний Восток, поселок Житково
11	Мед донниковый	Рязанская область, Скопинский район	38	Мед диморфантовый	Приморский край, поселок Санаторная
12	Мед разнотравье	Смоленская область, деревня Агеевщина	39	Мед женьшеневый	Дальний Восток
13	Мед	Липецкая область	40	Мед	Дальний Восток, Уссурийский район
14	Мед липовый	Орловская область	41	Мед падевый	Республика Якутия, Мирный
15	Мед гречишный	Тамбовская область	42	Мед	Приморский край, Уссурийский район
16	Мед кориандровый	Белгородская область, Алексеевка	43	Мед лесное разнотравье	Дальний Восток, Уссурийск
17	Мед разнотравье	Воронеж, поселок Алое Поле	44	Мед	Российская Федерация
18	Мед разнотравье	Оренбург	45	Мед	Российская Федерация
19	Мед кориандровый	Краснодарский край	46	Мед	Российская Федерация
20	Мед разнотравный-кориандровый	Краснодарский край	47	Мед	Российская Федерация
21	Мед акациевый	Краснодарский край, Александровский хутор	48	Мед цветочный	Европа, Австрия
22	Мед липовый	Краснодарский край	49	Мед разнотравье	Киргизия, Джумгаль
23	Мед акациевый	Сочи	50	Мед сосновый	Турция, Мармарис
24	Мед цветочный-горные цветы	Республика Адыгея	51	Мед сосновый	Турция
25	Мед липовый-подсолнечниковый	Республика Адыгея	52	Мед	США, штат Невада
26	Мед	Башкирия, Уфимский район, село Николаевка	53	Мед	США, штат Аризона
27	Мед	Республика Чечня	54	Мед Манука	Австралия

Пробы подготавливали следующим образом: мед или сахарные сиропы растворяли в воде в соотношении 1:5 и сбраживали при помощи сухих дрожжей вида *Saccharomyces cerevisiae*. В круглодонную колбу (50 см³) вносили 25 см³ исследуемой пробы (сбраженной) и производили дистилляцию с дефлегмацией при температуре 78,2–78,5 °С. Сбор дистиллята продолжали до полного рекуперирования (98 %) общего этанола из пробы.

В исследуемых образцах определяли массовую концентрацию 71 элемента методом ИСП-МС (X-7, Thermo Elemental, США). Режим работы детектора – двойной; режим сканирования – Survey Scan и Peak Jumping; распылитель концентрический – PolyCon; распылительная камера – кварцевая, охлаждаемая (3 °С). Определение содержания элементов в образцах проводили количественным методом с использованием эталонных растворов, содержащих от 1 до 500 мкг/дм³ определяемых элементов.

Результаты и их обсуждение

В рамках проведенной работы измеряли значения изотопных характеристик углерода в образцах меда (брутто) и отдельно его белковой фракции. Добавление сахаров, произведенных из кукурузы или сахарного тростника (растений C4-типа), приводит к изменению изотопных соотношений элементов общих сахаров в составе полученного продукта, но не влияет на изотопное соотношение элементов в составе белков. В натуральном меде соотношение изотопов углерода в сахараах и белках должно совпадать. В оригинальной формуле из применяемой методики, разработанной Международной ассоциацией аналитической химии [14–17], за эталон расчета взяли кукурузный сироп с высоким содержанием фруктозы. В рамках данного исследования пересчет производился на основе экспериментальных значений изотопных характеристик углерода сахаров, произведенных не только

из кукурузы (кукурузной патоки, сиропов), но и из сахарного тростника, который получил широкое распространение в России в качестве сахаросодержащей добавки. В таблице 2 приведены результаты изучения изотопных характеристик общего углерода (брутто) в составе тростникового и кукурузного сахара различного происхождения.

Значения изотопных характеристик углерода в составе сахаров из тростника и кукурузы находятся в диапазоне от –13,34 до –11,55 %. Для расчета доли внесенных экзогенных сахаров в мед рассчитано среднее значение $\delta^{13}\text{C}$, которое составило –12,15 %. Таким образом, согласно методу AOAC 998.12 [16], формула по расчету доли добавки C4-сахаров (%) в меде приобретает следующий вид:

$$\text{C4-сахара} = \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_{\delta} - \delta^{13}\text{C}_{\text{M}}}{\delta^{13}\text{C}_{\delta} - (-12,15)} \right)$$

где $\delta^{13}\text{C}_{\delta}$ – значение $\delta^{13}\text{C}$ для белковой части меда; $\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}$ – значение $\delta^{13}\text{C}$ для меда (брутто); –12,15 – среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ для сиропа из тростникового или кукурузного сахара (сиропа).

Исходя из полученных результатов, а также используя данные, опубликованные в предыдущей работе [18], можно сделать вывод, что добавление 6 % инвертного тростникового (кукурузного) сиропа в мед способно обуславливать разницу в значениях $\delta^{13}\text{C}$ меда (брутто) и его белковой фракции в диапазоне 0,9–1,0 %. Поэтому мед можно считать подозрительным, если процент содержания C4-сахара в образце меда больше 6 % или меньше –6 %, согласно формуле.

В рамках проведенной работы отобрано 54 образца меда (табл. 1) различного географического и ботанического происхождения. Изучили их показатели изотопных отношений углерода $\delta^{13}\text{C}$ в меде (брутто) и показатели изотопных отношений углерода $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в белковой фракции меда. Для расчета степени

Таблица 2. Значения показателей изотопных характеристик углерода сахаросодержащих веществ различного происхождения

Table 2. Isotopic profile of carbon in sugar-containing substances

Наименование образца	Место происхождения	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, %
Сахар тростниковый	Колумбия	–11,55 ± 0,04
Сахар тростниковый	Российская Федерация	–12,12 ± 0,11
Сахар тростниковый	Франция	–12,02 ± 0,30
Сахар тростниковый	Куба	–12,23 ± 0,10
Сахар тростниковый	Тайланд	–12,40 ± 0,25
Сахар тростниковый	Турция	–13,01 ± 0,12
Сахар коричневый тростниковый кусковой	Бразилия	–12,33 ± 0,23
Сахар белый тростниковый леденцовый	Южная Америка	–13,34 ± 0,05
Сахар коричневый тростниковый леденцовый	Южная Америка	–12,43 ± 0,02
Сахар коричневый тростниковый кристаллический Демерара	Кооперативная Республика Гайана	–12,61 ± 0,02
Кукурузный сироп	Южная Корея	–11,95 ± 0,12
Патока крахмальная кукурузная	Российская Федерация	–12,03 ± 0,09
ГФС-42	Российская Федерация	–12,25 ± 0,14

содержания в образцах внесенных сахаров использовали формулу. Результаты представлены в виде BoxPlot-диаграмм на рисунке 1.

Полученные значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ меда (брутто) находились в диапазоне от $-29,17$ до $-20,52\text{‰}$, значения $\delta^{13}\text{C}$ белковой фракции – от $-29,17$ до $-23,87\text{‰}$. Значения показателя отношений изотопов азота белковой фракции зафиксированы в диапазоне от $-2,78$ до $9,29\text{‰}$. Согласно анализу полученных данных в соответствии с формулой (1), в 6 образцах меда выявлено присутствие экзогенных сахаров. Данные представлены в таблице 3.

Расчетная доля внесенных сахаров составила для различных образцов от $6,52$ до $33,70\text{‰}$. В четырех образцах (№ 2–4, 18) с выявленными экзогенными сахарами значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ меда (брутто) выше, чем $-23,5\text{‰}$, что согласуется с выводами работ [16–19], в которых указано, что в при значениях $\delta^{13}\text{C}$ меда (брутто) выше $-23,5\text{‰}$ с высокой долей вероятности образцы являются фальсификатом.

Значения показателя $\delta^{15}\text{N}$ в исследуемых 54 образцах меда в ряде случаев имели достаточно высокие значения, превышающие 6‰ . В то же время значения показателя $\delta^{15}\text{N}$ в 6 образцах находились в области отрицательных чисел. В исследованиях [20, 21] такой

разброс значений связывают с наличием лесных массивов и количеством годовых осадков в ареале обитания пчел, что существенно влияет на изменение изотопных характеристик отношений изотопов азота в меде.

Данный способ выявления экзогенных сахаров в меде является эффективным при выявлении именно кукурузного или тростникового сахара. При фальсификации меда с использованием сахаров СЗ происхождения, например свекловичного, рассматриваемый метод будет малоэффективен ввиду схожести значений $\delta^{13}\text{C}$. В связи с этим ВНИИПБиВП предложен метод, направленный на изучение отношений стабильных изотопов углерода, водорода и кислорода выделенного этанола в результате ферментации сахаров, который широко применяется при идентификации алкогольной продукции [13, 22–24]. Такой подход учитывает не только разницу в значениях $\delta^{13}\text{C}$ сахаров различных растений, но и разницу в значениях $\delta^{18}\text{O}$ и δD . В таблице 4 представлены значения изотопных характеристик элементов этанола, выделенного в результате ферментации сахаросодержащих веществ из различных видов растений.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ выделенного этанола после ферментации сахаросодержащих добавок из кукурузы и тростника лежат в диапазоне от $-12,61$ до $-10,87\text{‰}$.

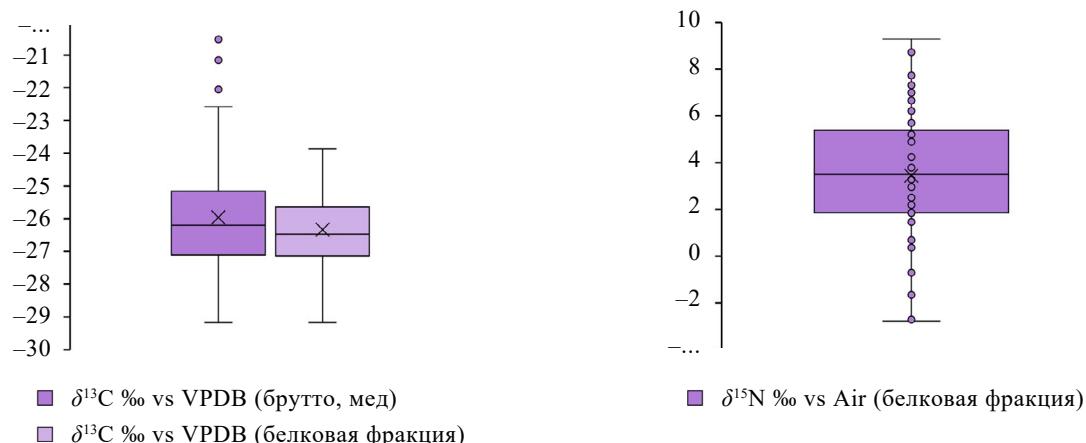


Рисунок 1. Значения $\delta^{13}\text{C}$ меда (брутто), $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ белковой фракции

Figure 1. Carbon isotope ratios $\delta^{13}\text{C}$ in honey (gross), $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$ in protein fraction

Таблица 3. Результаты исследований образцов меда различного происхождения

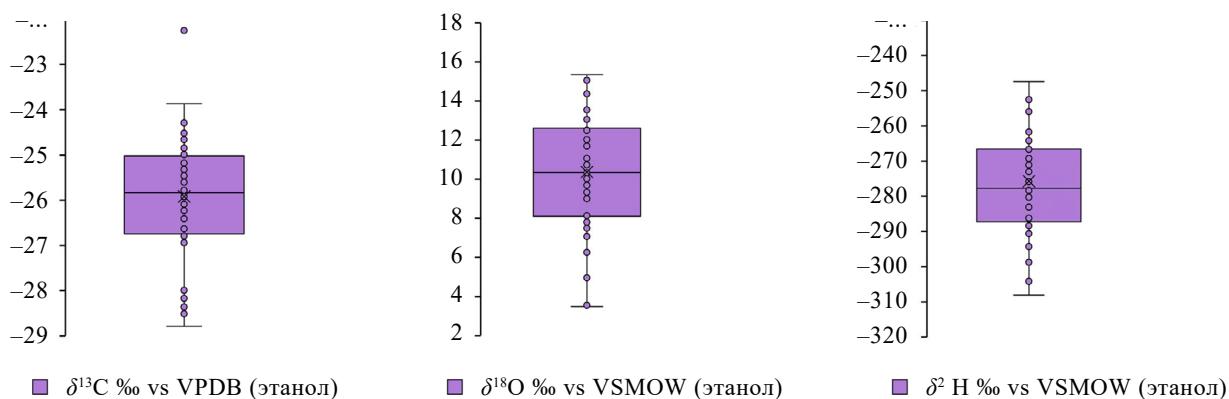
Table 3. Research results across honey samples

№	Наименование меда	Место происхождения	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}, \text{‰}$, белковая фракция	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}, \text{‰}$, мед (брутто)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}, \text{‰}$, белковая фракция	Расчетная доля внесенных сахаров в пересчете на тростниковый, %
2	Мед разнотравье	Московская область	$5,20 \pm 0,05$	$-22,05 \pm 0,10$	$-25,71 \pm 0,05$	26,99
3	Мед цветочный	Коломна	$6,83 \pm 0,07$	$-21,16 \pm 0,14$	$-25,74 \pm 0,02$	33,70
4	Мед гречишный	Коломна	$6,41 \pm 0,10$	$-20,52 \pm 0,42$	$-24,58 \pm 0,64$	32,66
18	Мед разнотравье	Оренбург	$6,36 \pm 0,07$	$-22,58 \pm 0,02$	$-25,91 \pm 0,04$	24,20
46	Мед	Российская Федерация	$5,09 \pm 0,50$	$-24,01 \pm 0,05$	$-26,57 \pm 0,10$	17,80
47	Мед	Российская Федерация	$4,46 \pm 0,60$	$-27,06 \pm 0,04$	$-28,10 \pm 0,10$	6,52

Таблица 4. Значения изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода в этаноле ферментированных образцов сахаросодержащих веществ

Table 4. Isotopic profile of carbon, oxygen, and hydrogen in ethanol of fermented sugar-containing substances

№	Наименование образца	Место происхождения	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}, \text{\textperthousand}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}, \text{\textperthousand}$	$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}, \text{\textperthousand}$
1	Глюкозный сироп, кукурузный	Краснодар	$-12,06 \pm 0,03$	$13,37 \pm 0,10$	$-221,39 \pm 0,97$
2	Глюкозный сироп 43 %, кукурузный	Ижевск	$-12,14 \pm 0,05$	$12,54 \pm 0,03$	$-220,70 \pm 0,46$
3	Глюкозный сироп Shine, сироп из кукурузы	—	$-12,61 \pm 0,03$	$11,13 \pm 0,14$	$-234,56 \pm 0,23$
4	Сахар коричневый тростниковый кусковой	Бразилия	$-11,24 \pm 0,06$	$8,95 \pm 0,11$	$-237,53 \pm 1,26$
5	Сахар белый тростниковый леденцовый	Южная Америка	$-11,26 \pm 0,10$	$9,01 \pm 0,11$	$-240,25 \pm 1,02$
6	Сахар коричневый тростниковый леденцовый	Южная Америка	$-11,14 \pm 0,06$	$7,28 \pm 0,18$	$-242,38 \pm 0,34$
7	Сахар коричневый тростниковый кристаллический Демерара	Кооперативная Республика Гайана	$-10,87 \pm 0,06$	$9,46 \pm 0,11$	$-232,60 \pm 1,88$
8	Глюкозный сироп 43 %	Домодедово	$-24,80 \pm 0,03$	$10,00 \pm 0,04$	$-227,72 \pm 0,47$
9	Сироп «фруктозно-глюкозный»	Новокузнецк	$-23,09 \pm 0,03$	$7,53 \pm 0,02$	$-224,43 \pm 0,43$
10	Сахар свекловичный (категория ТС2)	Российская Федерация	$-26,47 \pm 0,01$	$6,23 \pm 0,16$	$-270,80 \pm 0,76$
11	Меласса свекловичная	Российская Федерация	$-26,46 \pm 0,02$	$3,76 \pm 0,29$	$-283,64 \pm 0,86$
12	Рисовый сироп	Европа	$-28,33 \pm 0,10$	$15,80 \pm 0,08$	$-262,01 \pm 0,63$

Рисунок 2. Диапазоны значений $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в этаноле ферментированных образцов медаFigure 2. Value ranges of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, and $\delta^2\text{H}$ in ethanol of fermented sugar-containing substances

Изотопные характеристики углерода этанола, полученного из сахаров натурального меда, характеризуются более низкими значениями, которые существенно изменяются при внесении в мед сахаров кукурузного или тростникового происхождения. Значения изотопных характеристик водорода в данных образцах находились в диапазоне от $-242,38$ до $-220,70 \text{\textperthousand}$. Это превышает типичные значения для натурального меда, что может являться дополнительным идентификационным показателем. При этом сахара свекловичного происхождения характеризуются высоким содержанием «легкого» изотопа ^{16}O . Соответственно, показатель $\delta^{18}\text{O}$ также может выступать в качестве идентификационного критерия при установлении присутствия свекловичных сахаров в меде.

На следующем этапе работы все отобранные образцы меда сбраживали с использованием сухих дрож-

жей. Полученные значения изотопных характеристик элементов (углерода, кислорода, водорода) выделенного этанола из ферментированных образцов меда представлены в виде BoxPlot-диаграмм на рисунке 2.

Результаты исследования 54 образцов меда (табл. 1) показали, что значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ выделенного этанола находились в диапазоне от $-28,36$ до $-20,47 \text{\textperthousand}$. Значения $\delta^{18}\text{O}$ лежали в диапазоне от $3,48$ до $15,06 \text{\textperthousand}$; $\delta^2\text{H}$ – от $-308,1$ до $-208,43 \text{\textperthousand}$ соответственно. Измеренные значения большинства образцов являются типичными для этанола, полученного в результате ферментации натурального меда, за исключением нескольких образцов. Как указывалось ранее, подлинность образов, в которых были выявлены значения изотопных характеристик углерода от $-23,5 \text{\textperthousand}$ и более, вызывает сомнения. Кроме того, образцы со значениями $\delta^{18}\text{O}$ этанола $8 \text{\textperthousand}$ и менее могут содержать

в своем составе свекловичные сахара. Значения изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода, полученные для образцов, вызывающих сомнение в подлинности, представлены в таблице 5.

Жирным шрифтом в таблице 5 отмечены нехарактерные для натуральных образцов меда значения показателей изотопных характеристик элементов. Образцы № 2–4 и 18 также были оценены как фальсификаты с использованием метода AOAC 998.12. При этом образцы № 16 и 17 имели значения $\delta^{13}\text{C}$ более чем $-25,0\text{ ‰}$. Однако в них получены низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, которые характерны для продукта с высоким содержанием этанола свекловичного происхождения. Соответственно, данные образцы могли быть приготовлены с добавлением свекловичных сиропов или мелассы, либо пчел, производивших рассматриваемые образцы, подкармливали сиропами свекловичной природы. У образца № 18 пограничное значение $\delta^{13}\text{C} = -24,23\text{ ‰}$. Кроме того, значения показателей $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ свидетельствует о возможном внесении в мед сахаросодержащих веществ свекловичной природы (образцы № 10, 11; табл. 4). Значения изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода этанола, полученного из некоторых видов сахаросодержащих добавок из C3-типа растений, могут входить в диапазоны, характерные для натурального меда. Так, выявление присутствия рисового сиропа (№ 12; табл. 4) в меде при помощи данных методик затруднительно ввиду схожести значений изотопных характеристик всех трех исследуемых элементов в составе сахаров. В данном случае может потребоваться разработка дополнительных идентификационных критериев. Впрочем, стоимость рисового сиропа на российском рынке весьма высокая и зачастую выше стоимости натурального меда [25]. В связи с этим практика фальсификации натурального меда сиропами такого рода экономически нецелесообразна.

Другим важным вопросом в рамках идентификации меда является подтверждение подлинности его ботанического и географического происхождения. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что значения изотопных характеристик элементов

структурных компонентов меда не позволяют проводить классификацию образцов в зависимости от региона произрастания медоносов и их ботанического происхождения [26]. Принимая это во внимание, изучили массовые концентрации макро-, микро- и редкоzemельных металлов в составе меда. В работе исследовали элементный профиль 39 образцов медов различного ботанического и географического происхождения. В исследованных образцах измерили массовые концентрации 71 элемента. 22 элемента не были выявлены ни в одном из образцов (Be, V, Cr, As, Se, Rh, Sb, Te, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Pd, Lu, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Bi). Полученные данные обрабатывали с использованием статистических методов анализа. Результат представлен в виде диаграммы метода главных компонент на рисунке 3.

Большинство образцов локализованы совместно. Некоторые образцы разнесены от общего скопления. Однако локализации образцов непосредственно по географическому признаку не наблюдалось. При этом на диаграмме присутствует ряд образцов-аутлаеров меда различных географических мест происхождения. Так, образцы из Турции, Австралии и США в определенной степени разнесены от общей локализации образцов. Указанные образцы имеют специфическое ботаническое происхождение, поэтому различия в результатах анализа могут быть связаны именно с этим фактором. В связи с этим следует рассматривать полученные данные в совокупности с данными о ботанической принадлежности образцов меда. Из общего количества образцов выбрали те, которые имели известное ботаническое происхождение (разнотравье, липовый, акациевый, падевый, женщишеновый, подсолнечниковый, гречишный, диморфант, донниковый, кориандровый, сосновый, манука). Дополнительно исследовали элементный профиль образца глюкозо-фруктозного сиропа, который может быть использован с целью фальсификации меда. Результат представлен в виде диаграммы метода главных компонент на рисунке 4.

Как и на предыдущей диаграмме (рис. 3), большинство образцов также локализованы совместно,

Таблица 5. Значения изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода в этаноле ферментированных образцов меда

Table 5. Isotopic profile of carbon, oxygen, and hydrogen in ethanol of fermented honey samples

№	Наименование меда	Место происхождения	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}, \text{‰}$	$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}, \text{‰}$
2	Мед разнотравье	Московская область	$-22,45 \pm 0,10$	$12,74 \pm 0,08$	$-266,67 \pm 0,42$
3	Мед цветочный	Коломна	$-22,25 \pm 0,02$	$10,34 \pm 0,21$	$-247,39 \pm 1,58$
4	Мед гречишный	Коломна	$-20,47 \pm 0,03$	$8,35 \pm 0,24$	$-252,51 \pm 1,74$
16	Мед кориандровый	Белгородская область, Алексеевка	$-25,20 \pm 0,06$	$2,87 \pm 0,09$	$-261,11 \pm 0,25$
17	Мед разнотравный	Воронеж, поселок Алое Поле	$-28,17 \pm 0,02$	$3,48 \pm 0,72$	$-272,98 \pm 0,63$
18	Мед разнотравный	Оренбург	$-24,23 \pm 0,04$	$3,55 \pm 0,23$	$-208,43 \pm 2,55$

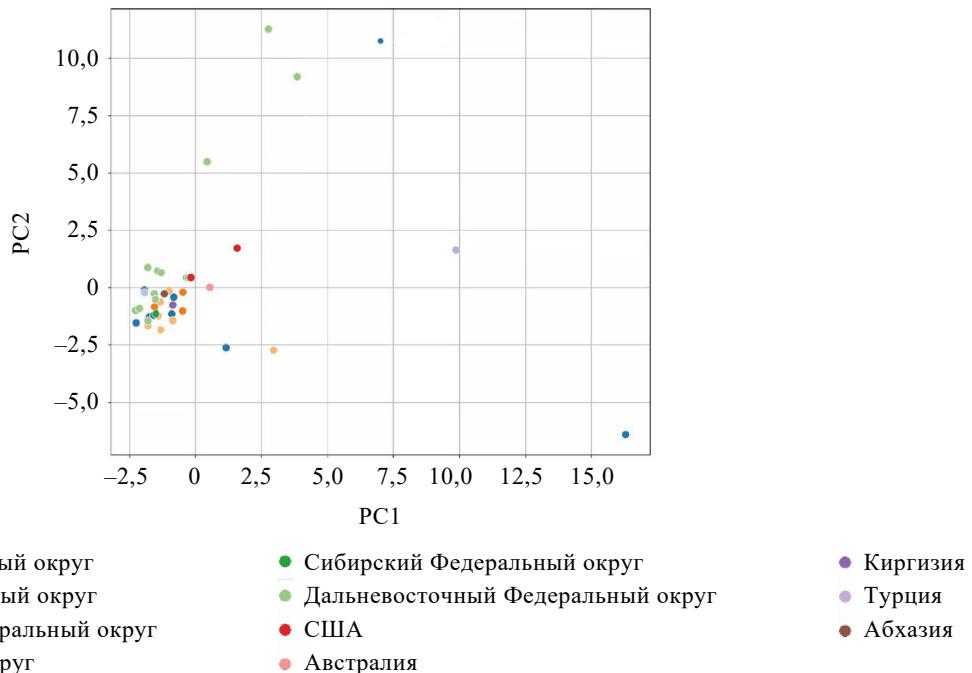


Рисунок 3. РСА-диаграмма элементного профиля и изотопных характеристик образцов меда различного географического происхождения

Figure 3. Elemental and isotopic profiles of honey samples from different locations

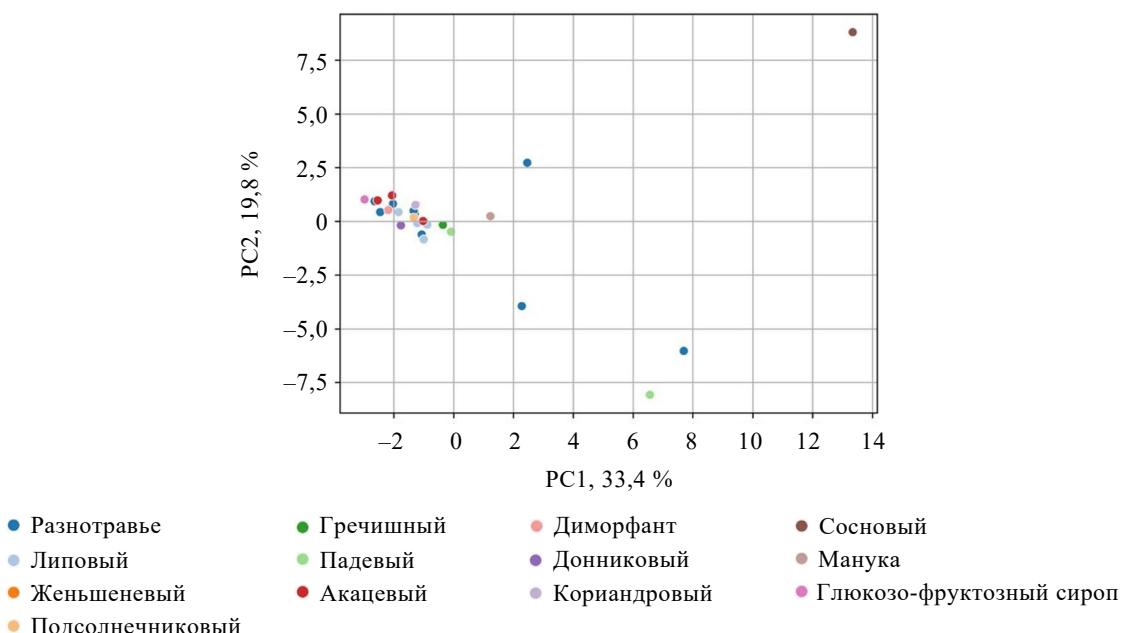


Рисунок 4. РСА-диаграмма элементного профиля образцов меда различного ботанического происхождения

Figure 4. Elemental profile of honey samples of different botanical origin

а некоторые образцы разнесены в пространстве признаков от общей локализации. Однако в данном случае видно, что образцы-аутлаеры представляют собой достаточно редкие виды меда: сосновый, падевый, манука. Также среди образцов-аутлаеров присутствуют образцы меда разнотравья. В этих образцах установлено высо-

кое содержание пади либо кориандра. Исходя из этого, можно предположить, что именно особенности ботанического происхождения меда определяют специфичность элементного профиля. В результате аналитического исследования выявлено, что образец соснового меда характеризуется высокой концентрацией

элементов Mg, Al, P, S, Sc, Fe, Ni, Cu, Y, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Yb, Th, U. Падевый мед – высокой концентрацией элементов Li, Na, Al, P, S, Co, Zn, Cd. Мед манука – Na, Al, Cs, Tl. По некоторым показателям (Zn, Cu, Al, Mn) разница в концентрациях между образцами различного ботанического происхождения может значительно различаться.

Более подробный анализ элементного профиля меда в зависимости от его ботанического происхождения представлен в предыдущей работе [27]. На рисунке 4 образец глюкозно-фруктозного сиропа занимает крайнюю левую позицию по первой главной компоненте. Стоит отметить малую концентрацию ряда элементов в этом образце, а также их небольшое разнообразие. В отличии от большинства образцов меда, в этом образце не выявлены элементы Li, B, S, Fe, Cu, Zn, Cs, а элементы K, Mg, Ca, Mn, Rb, Sr, Ba, Al находятся в наименьшей концентрации. Соответственно, при внесении сахаросодержащих сиропов в продукт концентрации ряда элементов будут существенно снижаться.

Выводы

Проблема фальсификации меда остается актуальной по всему миру, и, несмотря на высокий интерес исследователей к этому вопросу, нет единой методологии, которая позволила бы однозначно определить подлинность меда и продуктов его переработки. Результаты проведенных исследований подтверждают, что метод изотопной масс-спектрометрии является эффективным инструментом при выявлении фальсификации меда путем добавления экзогенных сахаров. Предложенный метод идентификации меда на основе значений изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода выделенного после ферментации меда этанола имеет ряд преимуществ по сравнению с методом, описанным в AOAC 998.12. В частности, он позволяет не только выявлять мед с добавлением сиропов из C4-типа растений, но и в некоторых случаях обнаруживать присутствие сахаров из C3-типа растений, например, свекловичных.

Проведение анализа изотопных отношений элементов этилового спирта является менее сложным и трудозатратным методом в сравнении с анализом изотопных отношений общего углерода (брутто) и белковой фракции. Он не требует сложной пробоподготовки, реагентов, наличия твердофазного автосам-

плера, а также ручного капсулирования образцов. Элементный профиль может дать важную информацию о ботаническом и географическом происхождении образцов меда. Кроме того, массовые концентрации элементов в меде могут выступать в качестве дополнительного идентификационного критерия при выявлении экзогенных сахаров, т. к. внесение в мед сиропов снижает в образце концентрацию макро- и микроэлементов. Достоверная классификация меда по ботаническому и географическому происхождению может быть возможна при использовании статистических методов анализа и наличия достаточной выборки образцов.

Критерии авторства

Авторы в равной степени принимали участие в исследованиях и оформлении рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием ИПТМ (Институт проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН), на базе которого был выполнен анализ массовых концентраций макро-, микро- и редкоземельных металлов в образцах меда. А также благодарность Федеральному научному центру пчеловодства за предоставленные образцы меда.

Contribution

All the authors contributed equally to the study and bear equal responsibility for the information published in this article.

Conflict of interest

The authors declared no conflict of interest regarding the publication of this article.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Federal Scientific Center of Beekeeping for providing the honey samples and the Center for Shared Use of Scientific Equipment, Institute of Microelectronics and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, for helping with the elemental analysis.

Список литературы / References

1. da Silva PM, Gauche C, Gonzaga LV, Costa ACO, Fett R. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*. 2016;196:309–323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
2. Cianciosi D, Forbes-Hernández TY, Afrin S, Gasparrini M, Reboreda-Rodriguez P, et al. Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. *Molecules*. 2018;23(9):2322. <https://doi.org/10.3390/molecules23092322>
3. Miguel MG, Antunes MD, Faleiro ML. Honey as a complementary medicine. *Integrative Medicine Insights*. 2017; 12:117863371770286. <https://doi.org/10.1177/117863371770286>

4. Roshan A-RA, Gad HA, El-Ahmady SH, Abou-Shoer MI, Khanbashi MS, *et al.* Characterization and discrimination of the floral origin of sidr honey by physicochemical data combined with multivariate analysis. *Food Analytical Methods*. 2017;10(1):137–146. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0563-x>
5. Эвершед Р., Темпл Н. Состав. Как нас обманывают производители продуктов питания. М.: Альпина Паблишер; 2017. 392 с. [Evershed R, Temple N. Composition. How food manufacturers deceive us. Moscow: Alpina Publisher; 2017. 392 p. (In Russ.)]
6. Petretto GL, Urgeghe PP, Mascia I, Fadda C, Rourk JP, *et al.* Stir bar sorptive extraction coupled with GC/MS applied to honey: Optimization of method and comparative study with headspace extraction techniques. *European Food Research and Technology*. 2016;243:735–741. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2787-9>
7. Seisonen S, Kivima E, Vene K. Characterisation of the aroma profiles of different honeys and corresponding flowers using solidphase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry. *Food Chemistry*. 2015;169:34–40. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.125>
8. Wu L, Du B, Heyden YV, Chen L, Zhao L, *et al.* Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey – A challenge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017;86:25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.013>
9. Vetrova OV, Kalashnikova DA, Melkov VN, Simonova GV. Detection of honey adulterations with sugar syrups by stable isotope mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(7):756–760. <https://doi.org/10.1134/S1061934817070152>
10. Kalashnikova DA, Simonova GV. Ratios of stable isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in samples of dead honey bees and beekeeping products. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021;76(4):526–534. <https://doi.org/10.1134/S1061934821040067>
11. Талибова А. Г., Файнберг В. С., Ганин М. Ю., Федосеенко О. В., Мозговая С. С. и др. Применение изотопной масс-спектрометрии для выявления фактов фальсификации и определения места происхождения продуктов пчеловодства. *Аналитика*. 2021. Т. 11. № 3. С. 202–207. [Talibova AG, Feinberg VS, Ganin MYu, Fedoseenko OV, Mozgovaya SS, *et al.* The use of isotope mass spectrometry to identify the facts of falsification and determine the place of origin of bee products. *Analytics*. 2021;11(3):202–207. (In Russ.)] <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2021.11.3.202.207>
12. Dinca O-R, Ionete RE, Popescu R, Costinel D, Radu G-L. Geographical and botanical origin discrimination of romanian honey using complex stable isotope data and chemometrics. *Food Analytical Methods*. 2015;8:401–412. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9903-x>
13. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Sviridov DA, Egorova OS, Akbulatova DR, *et al.* A study of the elemental profiles of wines from the North-Eastern Coast of the Black Sea. *Separations*. 2024;11(5):148. <https://doi.org/10.3390/separations11050148>
14. White JW, Doner LW. Mass spectrometric detection of high fructose corn syrup in honey by $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio. A collaborative study. *Journal of the Association of Official of Analytical Chemists*. 1978;61:746–750.
15. White JW, Doner LW. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio in honey. *Journal of Apicultural Research*. 1978;17(2):94–99.
16. AOAC official methods of analysis. Method 998.12: C-4 plant sugars in honey, internal standard stable carbon isotope ratio method. USA: AOAC International; 1999;44:27–30.
17. Rogers KM, Cook JM, Krueger D, Beckmann K. Modification of AOAC *official method*SM 998.12 to add filtration and/or centrifugation: Interlaboratory comparison exercis. *Journal of AOAC International*. 2013;96(3):607–614. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-386>
18. Оганесянц Л. А., Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И., Свиридов Д. А., Ганин М. Ю. и др. Использование метода изотопной масс-спектрометрии для определения наличия экзогенных сахаров в меде. *Пищевая промышленность*. 2023. Т. 12. С. 105–113. [Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Sviridov DA, Ganin MYu, *et al.* Using the isotope mass spectrometry method to detect the presence of exogenous sugars in honey. *Food industry*. 2023;12:105–113. (In Russ.)] <https://doi.org/10.52653/PPI.2023.12.12.021>
19. Zhou X, Taylor MP, Salouros H, Prasad S. Authenticity and geographic origin of global honeys determined using carbon isotope ratios and trace elements. *Scientific Reports*. 2018;8(1):14639. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32764-w>
20. Stocker A, Rossmann A, Kettrup A, Bengsch E. Detection of royal jelly adulteration using carbon and nitrogen stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2006;20(2):181–184. <https://doi.org/10.1002/rcm.2287>
21. Kropf U, Golob T, Nečemer M, Kump P, Korošec M, *et al.* Carbon and nitrogen natural stable isotopes in slovene honey: Adulteration and botanical and geographical aspects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58(24):12794–12803. <https://doi.org/10.1021/jf102940s>
22. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Kharlamova LN. Determination of the carbon isotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in ethanol of fruit wines in order to define indentification characterictics. *Foods and Raw Materials*. 2016;4(1):141–147. <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-141-147>
23. Оганесянц Л. А., Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И., Свиридов Д. А., Ганин М. Ю. и др. Идентификация традиционных сидров и пуре методом изотопной масс-спектрометрии. *Пищевая промышленность*. 2021. № 4. С. 55–57. [Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Sviridov DA, Ganin MYu, *et al.* Traditional siders and perry identification by isotope mass spectrometry. *Food industry*. 2021;(4):55–57. (In Russ.)] <https://doi.org/10.24412/0235-2486-2021-4-0036>

24. Оганесянц Л. А., Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И., Ганин М. Ю., Исследование отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола фруктовых вин. Техника и технология пищевых производств. 2020. Т. 50. № 4. С. 717–725. [Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Ganin MYu. Isotopes of carbon, oxygen, and hydrogen ethanol in fruit wines. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):717–725. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725>

25. Кузьмина Е. И., Егорова О. С., Акбулатова Д. Р., Свиридов Д. А., Ганин М. Ю. и др. Новые виды сахаросодержащего сырья для производства пищевой продукции. Пищевые системы. 2022. Т. 5. № 2. С. 145–156. [Kuzmina EI, Egorova OS, Akbulatova DR, Sviridov DA, Ganin MYu, et al. New types of sugar-containing raw materials for food production. Food systems. 2022;5(2):145–156. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-2-145-156>

26. Izol E, Kaya E, Karahan D. Investigation of some metals in honey samples produced in different regions of Bingöl Province by ICP-MS. Mellifera. 2021;21(1):1–17.

27. Свиридов Д. А., Ганин М. Ю., Шилкин А. А., Ильин А. А. Особенности элементного профиля меда различного ботанического происхождения. Пищевая промышленность. 2024. № 10. С. 77–80. [Sviridov DA, Ganin MYu, Shilkin AA, Il'in AA. Features of the elemental profile of honey of various botanic origins. Food industry. 2024;(10):77–80. (In Russ.)] <https://doi.org/10.52653/PPI.2024.10.10.015>

Дополнительная информация об авторах / Additional information about the authors

Оганесянц Лев Арсенович / Lev A. Oganesyants ORCID 0000-0001-8195-4292

Панасюк Александр Львович / Alexander L. Panasyuk ORCID 0000-0002-5502-7951; eLIBRARY SPIN 4749-5602

Свиридов Дмитрий Александрович / Dmitriy A. Sviridov ORCID 0000-0002-5595-0455; eLIBRARY SPIN 6193-3420

Ганин Михаил Юрьевич / Mikhail Yu. Ganin ORCID 0000-0003-0518-1181; eLIBRARY SPIN 5203-0644