

DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-1-30-40>

Поступила 17.02.2022

Поступила после рецензирования 02.03.2022

Принята в печать 10.03.2022

© Кузьмина Е. И., Ганин М. Ю., Свиридов Д. А.,
Егорова О. С., Шилкин А. А., Акбулатова Д. Р., 2022<https://www.fsjour.com/jour>

Обзорная статья

Open access

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОФЕ

Кузьмина Е. И., Ганин М. Ю.*, Свиридов Д. А., Егорова О. С.,
Шилкин А. А., Акбулатова Д. Р.Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной
и винодельческой промышленности, Москва, Россия**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:***географическое место происхождения, изотопная масс-спектрометрия, хемотрия, кофеин, элементный профиль, ботанический вид, контроль подлинности***АННОТАЦИЯ**

В статье представлен анализ опубликованных работ, посвященных вопросу установления региональной принадлежности кофейных зерен, а также изучению основных компонентов, которые могут являться идентификационными параметрами при установлении подлинности кофе. Основываясь на анализе научной литературы, авторы отметили наиболее значимые работы, направленные на подтверждение подлинности места происхождения кофейных зерен из Эфиопии, Кении, Гавайских островов, Коста-Рики, Ямайки, Бразилии, Гватемалы, Мексики и других стран. Показано, что наибольшее распространение получили исследования, нацеленные на изучение значений изотопных соотношений углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), водорода ($^2\text{H}/^1\text{H}$), кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) и азота ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) в соединениях, содержащихся в кофейных зернах. Значения этих показателей отражают распределение «легких» и «тяжелых» изотопов в ходе биологических и геохимических процессов в границах отдельно взятого региона. Проведен анализ работ, направленных на изучение качественного и количественного состава микроэлементов и редкоземельных металлов (Na, Mg, Al, Mn, Ga, Rb, Ba, Pb, Y, La, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Dy и Gd и др.), в том числе исследование значений изотопных соотношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах продукции и почвах исследуемого региона. На основе представленных материалов сделан вывод о том, что использование метода изотопной масс-спектрометрии в комплексе со статистической обработкой результатов позволяет с высокой степенью достоверности определить принадлежность продукта к определенному географическому региону, а также установить ботаническое происхождение зерен. Описаны преимущества комплексных исследований ряда показателей с использованием различных методов математической статистики и моделирования при установлении географического места происхождения кофе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Статья подготовлена в рамках выполнения исследований по государственному заданию № FNEN-2019-042 Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова Российской академии наук.

Received 17.02.2022

Accepted in revised 02.03.2022

Accepted for publication 10.03.2022

© Kuzmina E. I., Ganin M. Yu., Sviridov D. A.,
Egorova O. S., Shilkin A. A., Akbulatova D. R., 2022Available online at <https://www.fsjour.com/jour>

Review article

Open access

USING MODERN INSTRUMENTAL METHODS FOR COFFEE IDENTIFICATION

Elena I. Kuzmina, Mikhail Yu. Ganin*, Dmitriy A. Sviridov, Olesya S. Egorova,
Aleksey A. Shilkin, Dilyara R. Akbulatova

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

KEY WORDS:*geographical place of origin, isotope mass spectrometry, chemometry, caffeine, elemental profile, botanical species, authenticity control***ABSTRACT**

The article provides an analysis of published works devoted to authentication of the place of origin of coffee beans, as well as the research of the main components that can be identification parameters when authenticating coffee. Based on the analysis of scientific literature, the authors noted the most significant works aimed at confirming the authenticity of the place of origin for coffee beans from Ethiopia, Kenya, Hawaii, Costa Rica, Jamaica, Brazil, Guatemala, Mexico and other countries. It was shown that the most widespread studies were aimed at analyzing the values of isotopic ratios of carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), hydrogen ($^2\text{H}/^1\text{H}$), oxygen ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) and nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) in compounds contained in coffee beans, which reflect the distribution of “light” and “heavy” isotopes during biological and geochemical processes within the boundaries of a particular region. The authors analyzed the works aimed at studying the qualitative and quantitative composition of trace elements and rare earth metals (Na, Mg, Al, Mn, Ga, Rb, Ba, Pb, Y, La, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Dy, Gd and others), as well as the research of the values of isotopic ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in product samples and soils of the studied region. Based on the presented materials, it is concluded that the use of the isotope mass spectrometry method in combination with statistical processing of the results makes it possible to determine with a high degree of reliability the product belonging to a certain geographical region, as well as to authenticate the botanical origin of the beans.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кузьмина, Е. И., Ганин, М. Ю., Свиридов, Д. А., Егорова, О. С., Шилкин, А. А., Акбулатова, Д. Р. (2022). Использование современных инструментальных методов для идентификации кофе. *Пищевые системы*, 5(1), 30-40. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-1-30-40>

FOR CITATION: Kuzmina, E. I., Ganin, M. Yu., Sviridov, D. A., Egorova, O. S., Shilkin, A. A., Akbulatova, D. R. (2022). Using modern instrumental methods for coffee identification. *Food systems*, 5(1), 30-40. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-1-30-40>

The advantages of comprehensive research of several indicators using various methods of mathematical statistics and modeling in determining the geographical place of coffee origin are shown.

FUNDING: The article was published as part of the research topic No. FNEN-0585-2019-042 of the state assignment of the V. M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS.

1. Введение

Кофе как напиток появился в Эфиопии больше тысячи лет назад. До Европы он дошел только в XVII веке, а до Азии еще позднее — в XVIII–XIX веках. Однако именно сейчас в европейских и азиатских странах кофейная культура развивается быстрее, чем где-либо.

Кофе обладает уникальным ароматом, питательными свойствами, а также бодрящим эффектом. Идентификационные признаки этого напитка определяются анатомо-морфологическими свойствами (для целых кофейных зерен), характерными органолептическими показателями, специфичным физико-химическим составом.

Кофе — один из самых потребляемых безалкогольных напитков в мире. С точки зрения основных рыночных показателей, экспорт всевозможных форм кофе странами-экспортерами во все страны мира составил 10,1 миллионов 60-килограммовых мешков в августе 2021 г., что соответствует уровню августа 2020 г. Экспорт всех видов кофе за первые 11 месяцев кофейного 2020/2021 года (октябрь 2020 г. — август 2021 г.) составил 118,96 миллионов мешков, увеличившись на 1,9% по сравнению с 116,77 миллионами мешков за тот же период в кофейном 2019/2020 году. Совокупный экспорт с сентября 2020 г. по август 2021 г. оценивается в 129,55 миллионов 60-килограммовых мешков, что составляет рост на 2,1% по сравнению с 126,85 миллионами мешков, зарегистрированных с сентября 2019 года по август 2022 года. Мировое потребление кофе в 2020/2021 году оценивается в 167,26 миллионов мешков, что на 1,9% выше по сравнению с 2019/2020 гг. (164,13 миллиона мешков) [1]. В сентябре 2021 года среднемесячная цена на кофе достигла нового рекордного уровня. Цена композитного индикатора составила 170,02 цента США/фунт, увеличившись на 6,2% по сравнению с августом 2021 года — 160,14 цента США/фунт [1]. Благодаря широкому распространению и высокой цене, фальсификация кофе в мире достигла очень высокого уровня.

2. Методы идентификации кофе

В настоящее время для идентификации кофе широко используют метод определения массовых долей свободных и общих углеводов методом высокоэффективной анионо-

обменной хроматографии. Этот способ позволяет определять содержание отдельных моносахаридов (арабинозы, фруктозы, галактозы, глюкозы, маннозы, ксилозы), сахарозы и маннита, однако решающее значение для идентификации имеет содержание общей глюкозы и общей ксилозы, которых в растворимом кофе должно быть не более 2,6% и 0,6% соответственно [2–6].

При идентификации кофе широкое применение находит определение количественного и качественного состава алкалоидов, ароматических веществ, отдельных фенолкарбоновых и жирных кислот [7]. На протяжении многих лет одним из главных критериев идентификации природы кофейного сырья являлось определение содержания кофеина. Кофеин (1,3,7-триметилксантин) — растительный алкалоид пуринового ряда, оказывающий наиболее выраженное действие на центральную нервную систему [8]. Растения синтезируют кофеин как оружие против нападения насекомых (доза кофеина в листьях растений ядовита для них). А когда эти листья увядают и падают на землю, кофеин распространяется в почве и препятствует росту растений поблизости [9]. В дополнение к защитной функции ученые обнаружили, что растения выделяют немного кофеина в нектар, чтобы привлечь пчел [10].

По содержанию кофеина различные ботанические виды кофе имеют принципиальные отличия. Массовая доля кофеина (в пересчете на сухое вещество) в зернах кофе ботанического вида арабика колеблется от 0,8% до 1,4%, а в зернах кофе ботанического вида робуста — от 1,7% до 4,0% [11]. Отличить кофе различных ботанических видов можно также с помощью одновременного определения содержания кофеина, тригонеллина, хлорогеновой кислоты и родственных им соединений (никотиновая кислота, теофиллин, кофейная кислота) (Рисунок 1) [12].

Результаты исследований [13] показали, что два вида кофе, арабика и робуста, могут четко различаться по содержанию тригонеллина и кофеина. Однако ни тригонеллин, ни кофеин не могут указывать на географическое происхождение обжаренного кофе. Ку С.-L. et al. [14] установили, что в кофе арабика содержание тригонеллина и сахарозы выше, чем в робусте, тогда как робуста отличается более высоким содержанием хлорогеновой кислоты и кофеина.

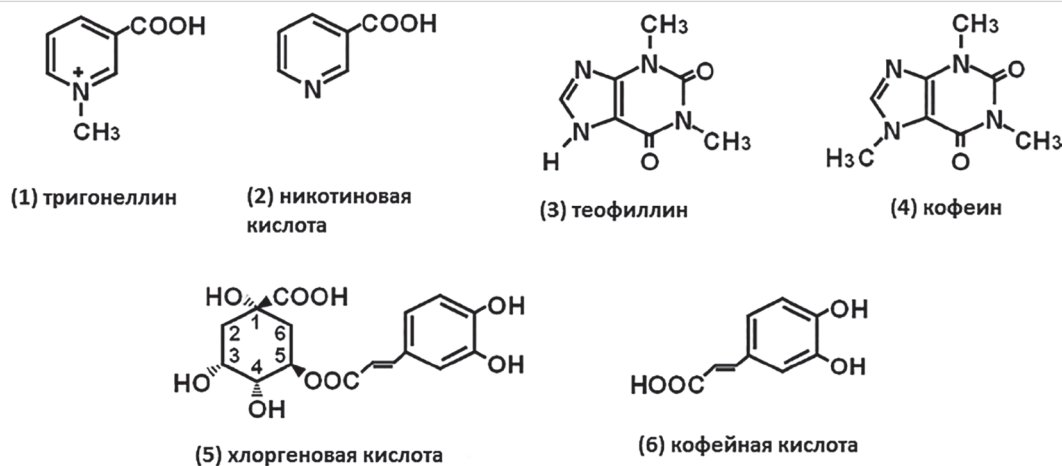


Рисунок 1. Структурные формулы тригонеллина, никотиновой кислоты, теофиллина, кофеина, хлорогеновой кислоты и кофейной кислоты

Figure 1. Structural formulas of trigonelline, nicotinic acid, theophylline, caffeine, chlorogenic acid and caffeic acid

Процесс обжарки является одним из важных факторов, отвечающих за качество кофе и придающих ему характерный вкус. Основные соединения кофейного зерна при обжарке подвергаются химическим изменениям [15]. Например, зеленые кофейные зерна содержат большое количество хлорогеновой кислоты в своем составе, в процессе обжарки ее концентрация резко снижается [16]. Потеря тригонеллина зависит от степени обжарки и связана с образованием никотиновой кислоты, при этом содержание кофеина снижается незначительно [17]. Высокая стабильность кофеина во время обжарки также была показана в работе [18] как для кофейных зерен арабики, так и для образцов робусты.

В работе [12] были представлены результаты исследования компонентов кофе, в том числе кофеина, хлорогеновой кислоты и тригонеллина, проведенных с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) согласно методам, описанным в [19–21].

В работе [12] тригонеллин, никотиновая кислота, теофиллин, кофеин, хлорогеновая кислота и кофейная кислота были проанализированы в десяти образцах растворимого кофе с использованием метода ВЭЖХ (Таблица 1). Аналиты в образцах растворимого кофе экстрагировали 15% метанолом (А-І) или горячей водой (А*).

Таблица 1. Содержание основных компонентов растворимого кофе [12]

Table 1. Content of the main components of instant coffee [12]

Шифр образца	Тригонеллин	Никотиновая кислота	Теофиллин	Кофеин	Хлорогеновая кислота	Кофейная кислота
А*	4,78	0,0474	не обн.	33,8	4,24	0,0567
А	4,68	0,294	не обн.	32,5	4,39	0,102
В	4,72	0,292	не обн.	35,0	4,52	0,0879
С	3,02	0,364	не обн.	34,7	2,65	0,107
Д	6,71	0,315	не обн.	34,6	10,6	0,168
Е	6,94	0,339	не обн.	34,1	8,14	0,0489
F	7,06	0,3	не обн.	31,7	9,45	0,0734
G	7,59	0,233	не обн.	32,8	9,1	0,0644
Н	7,73	0,391	не обн.	32,2	9,81	0,316
І	9,76	0,531	не обн.	28,8	11,6	0,161
Ј	6,67	0,327	не обн.	0,947	9,43	0,232

Содержание тригонеллина, кофеина и хлорогеновой кислоты в образце А*, экстрагированном горячей водой, незначительно отличалось от соответствующих показателей в образце А, экстрагированном 15%-ным метанолом с использованием ультразвука на частоте 43 кГц в течение 5 мин. Количество никотиновой кислоты и кофейной кислоты в образце А были выше, чем в образце А*. Исходя из полученных результатов исследований, в дальнейшей работе аналиты в пробах А–І экстрагировали 15%-ным метанолом. Уровень кофеина в образцах А–І колебался от 28,8 до 35,0 мг/г, а содержание кофеина в образце Ј (без кофеина) по понятным причинам составляло всего 0,947 мг/г. Результаты исследований показали, что образцы с более высоким содержанием кофеина, как правило, имеют более низкие концентрации тригонеллина и хлорогеновой кислоты. В то же время содержание тригонеллина в образцах А–І хорошо коррелирует с концентрацией хлорогеновой кислоты. Уравнение регрессии для взаимосвязи между количеством тригонеллина (x) и хлорогеновой кислоты (y) можно выразить как $y = 1,48x - 1,74$ с коэффициентом корреляции (R^2) 0,887 [12].

Самым распространенным способом фальсификации кофе является замена кофейного сырья на другие растительные источники с последующим добавлением химически чистого кофеина (как правило, медицинского препарата). Учитывая этот факт, данный критерий идентификации стал ненадежным.

В последнее время для идентификации кофе используют изотопные характеристики химических элементов, входящих в состав кофеина. Для этого определяют отношение изотопов углерода, водорода и кислорода в выделенном из кофе кофеине [22]. В данной статье приведены результаты исследований по изучению изотопных характеристик углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), водорода ($^2\text{H}/^1\text{H}$), кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) в кофеине, выделенном из зеленых кофейных зерен сорта арабики различного географического происхождения. Всего было проанализировано 45 образцов кофе (20 из Центральной и Южной Америки, 16 из Африки, шесть из Индонезии и по три с Ямайки и Гавайских островов), а также три эталонных образца синтетического кофеина. Изотопные характеристики кофеина из зеленого кофе варьировались по значению показателя $\delta^{13}\text{C}$ от $(-25,1)$ до $(-29,9)\%$, по значению показателя $\delta^2\text{H}$ от (-109) до $(-198)\%$ и по значению показателя $\delta^{18}\text{O}$ от 2,0 до $(-12)\%$. Оценка данных с помощью линейного дискриминационного анализа (LDA) и анализа дерева классификации и регрессии (CART) показала, что изотопные характеристики ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) являются значимыми. Использование LDA для значений показателя $\delta^2\text{H}$ и показателя $\delta^{18}\text{O}$ для кофе африканского и центрально-южноамериканского происхождения привело к частоте ошибок 5,7% и 7,7% для адаптации и перекрестной проверки соответственно [22].

Органолептические свойства кофе, так же как и его цена, определяются регионом произрастания кофейных зерен [11]. В последние годы из-за низких таможенных пошлин и большого рынка потребителей число поставщиков кофе в Россию существенно возросло. Часть из новых фирм поставляют кофе нелегально, представляя неполную или недостоверную информацию о стране-производителе [23]. Как следствие, становится актуальной задача определения (подтверждения) региона происхождения образцов кофе, ввозимых на территорию Российской Федерации.

В мировой практике идентификация пищевых продуктов по месту географического происхождения осуществляется, как правило, с помощью комплексного исследования элементного профиля, значений изотопных характеристик и хемометрических методов обработки результатов [24–38]. При изучении микроэлементного анализа проводят определение таких элементов, как кобальт, цезий, натрий, рубидий, калий, кальций, марганец, железо, никель, медь, цинк, бром, стронций [39].

Выявление критериев подлинности географической принадлежности пищевых продуктов, в том числе кофе, основано на получении большого массива данных различных показателей и их аналитической обработки при помощи различных статистических методов. Одной из наиболее распространенных задач в рамках аналитической обработки полученных результатов является выявление статистически значимых различий между значениями двух или более выборок. Для этого необходимо выбрать значение доверительно-го уровня значимости p -value, которое обычно принимается за 0,05. Соответственно, если выбранный аналитический метод определит, что p -value составляет менее 0,05 у. е., это будет означать, что выборки различаются статистически значимо, а измеренные значения с вероятностью 95% и выше относятся к разным числовым совокупностям [40].

Для сравнения двух выборок чаще всего используют тест Стьюдента. Однако для его применения необходимо, чтобы

значения имели нормальное распределение одинаковой формы, а также имели равную дисперсию. В связи с этим необходимо проводить проверку допущений с использованием таких тестов, как Шапиро-Уилка, Колмогорова-Смирнова и Левене. Если данные не проходят указанные тесты, исследователи могут использовать другой метод установления статистически значимых различий, с менее жесткими требованиями, например, тест Мана-Уитни. При сравнении нескольких выборок используются методы многомерной статистики, такие как дисперсионный анализ (ANOVA), линейный дискриминантный анализ (LDA), метод формально-независимого моделирования аналогов классов (SIMCA), метод опорных векторов (SVM) и другие [40–42]. Среди методов многомерной статистики отдельно стоит выделить метод главных компонент (PCA), который также позволяет визуализировать полученные данные с большим количеством измеренных параметров путем уменьшения размерности до двух [43].

В последние годы для решения прикладных задач исследователи чаще стали применять методы машинного обучения, направленные на создание моделей, способных решать задачи за счет обучения по имеющимся данным, а не по предварительно заданному алгоритму. Выделяют машинное обучение с учителем и без учителя [44–46]. В первом случае в тренировочном наборе данных, на котором учится модель, присутствуют правильные ответы, предварительно полученные другим способом. В случае обучения без учителя у модели нет доступа к верным ответам. После обучения модели способны решать задачу, для которой были подготовлены, как на основе исходных данных, так и при загрузке новых значений. Наиболее распространенным является метод машинного обучения с учителем Random Forest, способный предсказать класс наблюдений по значениям переменных после обучения. Random Forest представляет из себя совокупность моделей Decision Tree, каждая из которых обучается на случайном поднаборе данных и выводит индивидуальный набор правил для предсказания класса наблюдения. После обучения выбирается лучшая модель в соответствии с ее точностью — параметра, показывающего долю верных ответов модели [47,48].

Таким образом, использование методов статистического анализа является важным этапом при проведении научной работы. Используемые методы подбираются индивидуально для каждого исследования, в зависимости от свойств полученных данных и поставленной задачи.

В России исследования по идентификации кофе с использованием метода изотопной масс-спектрометрии практически не проводились. В открытом доступе была найдена только одна статья [11]. В работе российских ученых представлены результаты исследований изотопного состава углерода хлорогеновой кислоты и кофеина, выделенных из образцов кофейных зерен различных мест произрастания методом газовой хроматографии в сочетании с изотопной масс-спектрометрией. Всего было проанализировано 30 образцов жареного кофе, которые принадлежали к трем различным географическим регионам: Африка — Южная Америка — Центральная Америка. Образцы представляли собой плантационный вид кофе, 100% арабика. Учеными было установлено, что в зависимости от региона произрастания кофейных зерен изменяются относительные характеристики изотопного состава углерода как для кофеина, так и для хлорогеновой кислоты. Исследователи отмечают, что совместное использование значений показателя $\delta^{13}\text{C}$ для кофеина и хлорогеновой кислоты позволяет получить статистически значимые области, описывающие регион произрастания кофейных зерен.

Дополнительно ученые провели исследование возможного фракционирования изотопов углерода в ходе обжарки и пробоподготовки кофейных зерен. Образцы разделяли на три части: первая часть не подвергалась обжарке, вторая часть выдерживалась 5 минут при температуре 230 °С, третья выдерживалась 10 минут при 230 °С (Таблица 2). В результате авторами показано, что при обжарке кофейных зерен содержание кофеина в образцах остается постоянным, а количество хлорогеновой кислоты уменьшается примерно в два раза. При этом значения показателей как общего изотопного состава зеленого кофе и зеленого кофе разной степени обжарки, так и изотопный состав углерода выделенных соединений, остаются неизменными.

Таблица 2. Результаты измерения содержания и изотопного состава углерода кофеина и хлорогеновой кислоты, выделенных из кофейных зерен разной степени обжарки [11]

Table 2. Results of the analysis of the content and carbon isotopic composition of caffeine and chlorogenic acid extracted from coffee beans with a different degree of roasting [11]

Образец	Общий изотопный состав углерода кофейного зерна, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	Кофеин		Хлорогеновая кислота	
		Содержание, мг г ⁻¹	Изотопный состав углерода, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	Содержание, мг г ⁻¹	Изотопный состав углерода, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
не обжаренный	-26,43±0,23	0,55	-26,82±0,15	0,51	-26,44±0,22
средней степени обжарки	-26,49±0,21	0,6	-26,99±0,2	0,21	-26,39±0,18
высокой степени обжарки	-26,48±0,24	0,57	-26,93±0,18	0,22	-26,49±0,23

Авторами [11] также было проведено исследование по выявлению влияния полноты экстракции на изотопный состав выделенных компонентов кофейных зерен. Экстракцию проводили метанолом (Таблица 3). При времени экстракции 15, 20 и 30 мин содержание исследуемых компонентов изменяется незначительно, а при 60 мин увеличивается примерно в 2 раза. Изотопный состав углерода кофеина и хлорогеновой кислоты с увеличением времени экстракции не меняется.

Таблица 3. Результаты измерения содержания и изотопного состава углерода выделенных компонентов кофейных зерен при различном времени экстрагирования [11]

Table 3. Results of the analysis of the content and carbon isotopic composition of extracted compounds of coffee beans at different time of extraction [11]

Время экстракции, мин	Кофеин		Хлорогеновая кислота	
	Содержание, мг г ⁻¹	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	Содержание, мг г ⁻¹	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
15	0,63	-26,94±0,16	0,19	-26,4±0,11
20	0,65	-27,06±0,12	0,21	-26,41±0,14
30	0,71	-26,88±0,12	0,26	-26,34±0,1
60	1,2	-26,99±0,18	0,48	-26,53±0,15

В аналогичных работах, проведенных зарубежными учеными [22,41], было установлено, что обжарка зеленого кофе не оказывает существенного влияния на общий изотопный состав углерода. В то же время в работе итальянских ученых [49] показано, что обжарка зеленых зерен кофе в ряде случаев оказывает более существенное влияние на изотопные характеристики углерода в кофеине (Таблица 4).

Таблица 4. Средние значения показателя $\delta^{15}\text{C}$ (‰) кофеина, определенные для всех проанализированных образцов (по 20 каждого типа) [49]
 Table 4. Mean $\delta^{15}\text{C}$ values (‰) of caffeine determined for all analyzed samples (20 samples for each type) [49]

Наименование пробы	Страна происхождения	Широта	Высота (м)	Разновидность	Тип	$\delta^{15}\text{C}$ (‰) кофеина
Вьетнам	Вьетнам	16° 00' N	900–1000	C. robusta	Зеленый Жаренный	–28,90 –29,08
Сантос	Бразилия	23° 32' S	700–1000	C. arabica	Зеленый Жаренный	–28,93 –29,17
Камерун	Камерун	06° 00' N	800–1000	C. robusta	Зеленый Жаренный	–29,64 –29,86
Индийская вишня	Индия	22° 00' N	300–900	C. robusta	Зеленый Жаренный	–31,36 –31,46
Сан-Сальвадор	Сальвадор	14° 00' N	450–650	C. arabica	Зеленый Жаренный	–32,20 –32,35
Эфиопия	Эфиопия	08° 00' N	1300–2100	C. arabica	Зеленый Жаренный	–29,30 –29,36
Индийская Монсаната	Индия	22° 00' N	300–900	C. robusta	Зеленый Жаренный	–31,29 –32,44
Индийская робуста Монсаната	Индия	22° 00' N	300–900	C. robusta	Зеленый Жаренный	–31,46 –31,66

В зарубежных публикациях использование метода изотопной масс-спектрометрии для установления географического происхождения кофейных зерен представлено шире. Исследователями из Италии, Канады, Венгрии и Бельгии была проведена совместная работа, направленная на разработку способа кластеризации образцов зеленого кофе в зависимости от географического места их произрастания (Африка, Азия и Америка). В исследуемых образцах были определены значения отношений стабильных изотопов углерода, азота и бора. Статистическая обработка полученного массива данных позволила верно классифицировать 95% образцов из Америки, 87% из Африки и 60% из Азии. При этом выявить значимые различия между образцами в рамках исследуемых частей света не представлялось возможным ввиду недостаточной выборки и схожих климатических условий произрастания кофейного дерева [50].

В работе [51] представлены результаты исследований ученых из Португалии. Были изучены 68 образцов зеленых зерен кофе из 20 различных регионов мира (Центральная Америка, Тихоокеанский регион, Южная Америка, Африка, Азия и Океания). Комплексный анализ соотношений изотопов водорода ($^2\text{H}/^1\text{H}$), углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), азота ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), серы ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) и определение массовой концентрации углерода и азота позволили с большой долей вероятности различить образцы кофейных зерен (Таблица 5). В рамках проведенной работы исследователи выявили основные критерии, влияющие на изотопные характеристики биофильных элементов в кофейных зернах — высота над уровнем моря в регионе произрастания, его географическое положение и количество выпавших осадков. По мнению ученых, для более точного определения географического происхождения необходимо исследование большего количества образцов, проведение анализов в разные сельскохозяйственные годы, а также анализ на соотношения изотопов основных соединений, выделенных из зерен кофе (например, кофеин) [51].

Испанские ученые изучали соотношения изотопов стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) и кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) в зеленых зернах кофе [52]. Анализ образцов кофе проводили на масс-спектрометре с многоколлекторной индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS) и на изотопном масс-спектрометре (IRMS). Результаты исследований 60 образцов зеленого кофе, полученных из 20 географических мест, представлены в Таблице 6. Дополнительно учитывались такие параметры как источники диоксида углерода, расстояние

и высота над уровнем моря, время года, фактор (способ) поступления осадков (естественный образ или орошение), а также обмен веществ кофейных растений (первичный или вторичный). Результаты показали, что комбинация показателей соотношений изотопов кислорода и стронция — хороший подход для того, чтобы различать кофе по их географическому происхождению. Также ученые сделали вывод о том, что изотопный состав кислорода и стронция зеленого кофейного зерна связан с изотопным составом кислорода осадков и изотопным составом биодоступного стронция в почве [52].

Значения в этой таблице являются средними значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ исходной породы/пород, найденных в тех же или очень приблизительных географических координатах, откуда были получены образцы зеленого кофе (диапазон значений также указывается, когда на одно местоположение приходилось более одного образца исходной породы).

Целью совместных исследований ученых из Португалии, Австрии и США [54] стало исследование образцов зеленых зерен кофе Гавайского региона по изучению изотопных характеристик углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), азота ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), серы ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) и стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), а также массовой концентрации 30 различных элементов. В работе были изучены зерна зеленого кофе арабика (47 образцов), которые были собраны из пяти различных регионов-производителей кофе на Гавайях. Регионами, включенными в это исследование, были Гавайи, Кауаи, Мауи, Молокаи и Оаху. Гавайи были единственным регионом, где возможно было собрать пробы двух разных годов урожая — 2007 и 2008 гг. Результаты мульти-элементного анализа показали значимые различия среди концентраций таких элементов, как Na, Mg, Al, Mn, Ga, Rb, Ba, Pb, Y, La, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Dy и Gd для разных регионов-производителей кофе. Кофе из региона Молокаи показал наиболее значимые отличия от остальных по концентрации Al, Fe, Cu, Rb, Sr и Ce. В районе Кауи концентрации Ba, Na и Ga в исследуемых образцах кофе имели значительные различия по сравнению с образцами из других регионов. Кофе на Оаху относительно других мест произрастания имел отличия только по концентрации Ni, а кофе с Гавайских островов отличался по концентрациям концентрации Nd, La, Y, Co и Mn. Несмотря на некоторые различия, ученые отмечают невысокую достоверность определения региона произрастания кофе только по концентрации данных элементов и рекомендуют объединять микроэлементный анализ с методом изотопной масс-

Таблица 5. Значения показателей $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в зеленых зернах кофе [51]Table 5. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in green coffee beans [51]

Зерна зеленого кофе															
Изысканный кофе					Сертифицированный кофе					Другое					
Страна	№	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$	Страна	№	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$	Страна	№	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$	
Папуа и Новая Гвинея	1	-28,2	2,5	18,7	Малави	33	-28,2	0,3	29,9	Перу	55	-28,0	1,4	21,6	
	2	-27,6	2,2	20,0		34	-26,8	2,7	26,8		56	-29,0	1,6	21,1	
Эфиопия	3	-26,2	3,5	34,8	Ангола	35	-26,3	6,2	36,9	Эквадор	57	-28,6	2,6	24,2	
	4	-24,9	4,3	33,5		36	-29,2	2,6	30,8		58	-28,5	3,6	25,0	
	5	-26,2	4,1	30,8		37	-28,3	1,8	25,9	Мексико	59	-29,2	0,5	25,2	
	6	-26,9	2,1	30,3		38	-29,9	3,3	28,5		60	-28,4	0,0	24,7	
О. Танзания	7	-27,3	2,7	27,2	Гватемала	39	-26,4	2,2	24,3	Эль-Сальвадор	61	-29,2	2,0	25,7	
	8	-26,6	1,7	31,2		40	-28,3	2,2	23,8		62	-26,8	1,3	24,0	
	9	-28,9	2,8	25,6	Бразилия	41	-26,3	2,1	30,1	Никарагуа	63	-28,7	1,7	22,7	
	10	-26,5	2,0	28,2		42	-26,6	2,8	28,2		Замбия	64	-26,6	0,7	33,4
	11	-25,7	2,7	34,3		43	-26,2	2,2	27,0	Руанда		65	-27,7	-0,4	32,5
	12	-24,9	3,8	31,7		44	-26,2	1,6	26,7		Индонезия	66	-26,0	2,7	30,9
13	-25,7	3,0	29,6	45		-26,9	0,9	27,9	67	-24,6		3,6	31,5		
14	25,7	4,4	33,8	46		-25,5	1,7	27,6	68	-25,3	2,1	24,9			
Кения	15	-25,9	4,4	30,9	47	-26,3	1,7	28,0							
	16	-27,7	3,7	31,7	48	-26,5	2,8	26,5							
	17	-24,9	4,6	33,6	49	-26,5	3,8	26,7							
	18	-26,1	4,3	34,1	50	-29,2	0,2	21,3							
	19	-25,0	2,0	29,4	Восточный Тимор	51	-29,4	1,3	23,7						
	20	-25,5	3,6	34,1		52	-27,9	0,4	25,4						
	21	-28,1	1,3	28,1		53	-29,0	0,3	25,8						
	22	-25,2	2,0	31,6		54	-29,4	2,6	26,2						
	23	-26,2	1,7	29,6											
	24	-25,8	2,7	31,8											
Гавайи	25	-26,7	2,0	26,6											
	26	-25,0	1,5	29,2											
	27	-26,5	1,4	29,7											
Коста-Рика	28	-27,2	1,4	19,2											
	29	-28,3	2,5	21,2											
Ямайка	30	-27,8	2,1	21,1											
	31	-27,5	4,4	26,6											
	32	-29,0	3,2	26,8											

спектрометрии [54]. В дополнение к полученным данным учитывалась информация по каждому региону произрастания кофе, а именно — высота над уровнем моря, вулканическая активность, среднесуточные колебания температуры и среднегодовые значения показателя $\delta^{18}\text{O}$ в осадках. В целом, на основании полученных данных, исследователи показывают взаимодействие между кофейным растением и окружающей средой [54].

В статье китайских ученых [43] приведены результаты измерений соотношений изотопов стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) и бора ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) зеленых кофейных зерен, а также их элементный состав: B, Mn, Zn, Rb, Sr, Ba, Fe. В результате проведенных исследований было показано, что характеристики только микроэлементного состава кофейных зерен не дают объективной картины по установлению региона. В то же время показатели соотношений изотопов ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$), ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) и ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) дают более точные определения региона происхождения кофейных зерен. Лучшие результаты получились в случае объединения показателей изотопных отношений бора, стронция и кислорода, а также элементного состава.

В работе немецких ученых из Бремена [55] представлены результаты исследования отношений изотопов во-

дорода и кислорода 20 образцов зеленых зерен кофе из 15 регионов, включая Азию, Африку, Центральную и Южную Америку. В работе показано, что отношения изотопов водорода и кислорода обжаренных кофейных зерен можно четко дифференцировать в масштабе континента. Кроме того, данные по изотопным характеристикам кислорода и водорода, измеренные в этом исследовании, очень хорошо согласуются с ранее опубликованными значениями данных показателей для кофейных зерен мирового производства на уровне стран [51,56,57], демонстрируя, что место происхождения кофе можно определить с помощью изотопных «отпечатков пальцев». В то же время в работе показаны различия по показателям соотношения изотопов водорода и кислорода для разных кофейных зерен внутри одной страны, в частности из Колумбии и Гватемалы (Таблица 7). Исследователи связывают это с различным расположением регионов произрастания над уровнем моря. Более «легкий» по изотопным характеристикам кофе культивируют в регионах, расположенных высоко над уровнем моря, и, наоборот, кофе из мест, находящихся ближе к морю, отличается повышенным содержанием «тяжелых» изотопов кислорода и водорода.

Таблица 6. Значения показателей $\delta^{18}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ из 60 сортов зеленого кофе, включенных в это исследование, а также концентрация стронция и соотношение изотопов материнской породы, указанные в географических координатах (при наличии) [52]

Table 6. $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from 60 green coffee samples included into this study, as well the strontium concentration and isotope ratio of parent rock indicated in geographical coordinates (whenever available) [52]

Регион	Страна	Локация	№	$\delta^{18}\text{O}$ зерно (‰)	(среднее) $\delta^{18}\text{O}$ осадков (‰)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ зерно (среднее) ^b	Sr зерно (среднее) ^b Sr зерно ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^c	(среднее) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в породе (диапазон)	(среднее) Sr в породе (ppm) ^d		
Восточная Африка	Руанда	Гатара	1	30,9	-4,0	0,7144	7,6	0,7067 (0,7054–0,7080)	941		
			2	31,5	-4,0	0,7140	7,7	–	–		
	Эфиопия	Йирга Шефе	3	34,8	-1,8	0,7077	3,1	0,7035 (0,7034–0,7035)	625		
			4	30,8	-1,8	0,7074	3,1	–	–		
			5	30,3	-1,8	0,7073	4,2	–	–		
			Лунджи	6	27,2	-4,6	0,7072	9,2	0,7063	1,034	
				7	31,2	-2,7	0,7047	21,8	0,7035	470	
	Танзания	Гора Килиманджаро	8	29,5	-2,7	0,7047	25,0	–	–		
			9	25,6	-2,7	0,7058	2,6	–	–		
			10	28,2	-2,7	0,7047	26,5	–	–		
			11	31,7	-10,2	0,7061	7,6	0,7068 (0,7061–0,7073)	793		
			12	31,6	-10,2	0,7074	6,4	–	–		
			13	29,6	-10,2	0,7074	6,0	–	–		
			14	33,8	-10,2	0,7062	7,8	–	–		
			Кения	Гора Кения	15	30,9	-10,2	0,7065	6,1	–	–
					16	31,7	-10,2	0,7067	6,3	–	–
					17	33,6	-10,2	0,7072	8,1	–	–
	18	34,1			-10,2	0,7066	5,2	–	–		
	Кения	Гора Кения	19	34,1	-10,2	0,7075	8,1	–	–		
			20	28,1	-10,2	0,7063	7,1	–	–		
			Киримири	21	29,6	-3,9	0,7073	7,6	0,7068 (0,7061–0,7073)	793	
22				31,8	-3,9	0,7072	6,7	–	–		
Малави	Лудвинг-Мзузу	23	29,9	-5,4	0,7131	5,4	–	–			
		24	26,8	-5,4	0,7148	6,2	–	–			
Замбия	Поместье Мубую	25	33,4	-5,3	0,7121	6,0	–	–			
Зимбабве	Перузу	26	30,3	–	0,7169	3,4	–	–			
Океания	Гавайи (Гавайские острова)	Поместье Гринвелл	27	26,6	-3,1	0,7059	3,1	0,7041 (0,7038–0,7047)	25		
			28	29,2	-3,1	0,7067	4,8	–	–		
		Кона	29	29,7	-3,1	0,7063	2,8	–	–		
			30	25,2	-6,4	0,7076	7,7	–	–		
Центральная Америка	Мексика	Санта Рита	31	24,7	-5,8	0,7064	4,0	–	–		
			Тукстла (Чиapas)	32	19,2	-7,6	0,7064	6,8	0,7039 (0,7035–0,7049)	362	
	Коста Рика	Де Таруззо	33	21,1	-7,6	0,7051	9,7	–	–		
			34	24,3	-8,4	0,7067	4,4	–	–		
	Гватемала	Узуэтананго	35	23,8	-8,1	0,7045	3,8	0,7055 (0,7039–0,7066)	169		
			36	25,7	-7,3	0,7041	5,4	0,7032	482		
	Сальвадор	Сан Мигель	37	24,0	-7,3	0,7041	5,8	–	–		
			38	22,7	-5,2	0,7047	4,7	0,7037	–		
	Южная Америка	Никарагуа	Санта Рита	39	30,1	-5,1	0,7068	4,2	0,7057	452	
				40	28,2	-5,8	0,7155	9,0	0,7060 (0,7059–0,7061)	357	
41				27,0	–	0,7139	6,6	–	–		
Бразилия				Могана	42	26,7	-5,2	0,7077	4,2	0,7055 (0,7055–0,7056)	377
				Зона да Мата	43	27,9	-5,3	0,7126	2,9	–	–
Перу				Янеша	44	27,6	–	0,7077	4,4	–	–
					45	25,6	-5,4	0,7154	5,6	0,7125 (0,7035–0,7088)	523
Карибский	Эквадор	Остров Сан Кристобал	46	21,6	-13,5	0,7127	3,7	–	–		
			47	21,1	-13,5	0,7112	3,6	–	–		
			Сьерра Дель Центро	48	24,2	-6,4	0,7049	2,5	0,7030 (0,7024–0,7038)	334	
				49	25,0	-6,4	0,7052	2,2	–	–	
			50	26,6	-5,2	0,7057	–	0,7055 (0,7035–0,7088)	523		
Северо-восточная Азия	Индонезия	Манделинг	51	26,8	-5,2	0,7053	6,7	–	–		
			52	24,9	-7,0	0,7062	8,9	0,7047 (0,7045–0,7047)	375		
			53	26,7	-7,5	0,7270	5,2	0,7109	268		
			54	26,2	-7,5	0,7159	3,2	–	–		
			Восточный Тимор	Эрмера	55	21,3	-7,5	0,7227	3,7	–	–
					56	23,7	-7,5	0,7285	4,9	–	–
					57	25,4	-7,5	0,7296	5,1	–	–
			58	25,8	-7,5	0,7259	4,0	–	–		
Малайзия	Папа и новая Гвинея	Западное Нагорье	59	18,7	-11,1	0,7042	5,9	0,7044 (0,7036–0,7054)	759		
			60	20,0	-11,1	0,7044	5,0	–	–		

a – источник OIPC [53], b – относительное стандартное отклонение результатов от независимых подготовленных образцов. Значения RSD варьировались от 0 до 0,0006, за исключением образцов 32 и 54 с RSD 0,0012 и 0,0147 соответственно, c – в растворенном растворе, d – источник EarthChem (расширенное управление данными в области геохимии твердой Земли).

Таблица 7. «Изотопные отпечатки» водорода и кислорода в обжаренных кофейных зернах из Азии, Африки, Южной и Центральной Америки проанализированы в трех экземплярах [55]

Table 7. Isotopic fingerprints of hydrogen and oxygen in roasted coffee beans from Asia, Africa, South and Central America analyzed in triplicate [55]

Регион	Страна	$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ (‰) \pm 1 SD	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ (‰) \pm 1 SD
Азия	Индонезия	-58,51 \pm 0,78	29,74 \pm 0,26
	Индия	-49,41 \pm 0,12	26,97 \pm 0,53
	Филиппины	-54,79 \pm 0,77	26,31 \pm 0,11
	Био Сумантра	-76,15 \pm 1,42	26,15 \pm 0,18
Африка	Эфиопия Сидамо	-37,2 \pm 0,61	32,7 \pm 0,11
	Эфиопия	-28,49 \pm 0,06	32,03 \pm 0,17
	Руанда	-20,91 \pm 1,00	36,37 \pm 0,14
	Био Перу	-66,28 \pm 1,91	25,16 \pm 0,25
	Био Боливия	-90,36 \pm 1,83	20,6 \pm 0,12
	Бразилия	-60,25 \pm 1,13	27,54 \pm 0,47
Южная и Центральная Америка	Бразилия	-63,7 \pm 0,44	27,97 \pm 0,06
	Коста Рика	-80,69 \pm 2,26	23,42 \pm 0,25
	Колумбия	-87,09 \pm 0,97	24,94 \pm 0,39
	Колумбия	-66,72 \pm 0,76	26,83 \pm 0,22
	Колумбия	-61,1 \pm 1,05	27,67 \pm 0,4
	Гватемала	-65,39 \pm 0,9	26,0 \pm 0,34
	Гватемала	-71,74 \pm 1,12	24,53 \pm 0,48
	Гватемала	-59,21 \pm 0,31	26,78 \pm 0,1
	Панама	-89,67 \pm 1,46	23,93 \pm 0,45
	Перу Тукки	-83,11 \pm 2,32	22,89 \pm 0,48

Была проведена совместная работа китайских и бразильских ученых [42] по изучению соотношений изотопов ($\delta^{15}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{15}\text{N}$) и хемометрических методов обработки результатов образцов зеленого бразильского кофе. Помимо географического происхождения авторы изучали вопрос культивирования кофе, то есть природу выращенного кофе — органический (organic), без использования химических и азотных удобрений, и выращенный традиционными методами (convection). Всего было изучено 67 образцов зеленого кофе, произведенных в различных географических

регионах с использованием органических (ORG, n = 25) и традиционных (CONV, n = 42) методов выращивания. Результаты исследований показали, что органический кофе имеет более высокие значения показателя $\delta^{15}\text{N}$ по сравнению с традиционным кофе, при этом значения показателей $\delta^{15}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ существенных различий не имели. С использованием хемометрических методов (LDA, SVM и k-NN) авторам удалось дифференцировать традиционный кофе с высокой точностью (> 85%). При этом классифицировать органический кофе удалось уже с меньшей точностью (< 60%) [42].

3. Заключение

Проведя анализ научных статей по идентификации кофе и установлению его географического происхождения, можно сделать вывод о том, что масс-спектрометрия стабильных изотопов является мощным инструментом для определения географии произрастания кофейных зерен, а также типа культивирования кофейного дерева. При этом соотношения стабильных изотопов $\delta^{15}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ больше говорят о географии региона произрастания, а изотопы азота $\delta^{15}\text{N}$ — о ботаническом происхождении зерен. Также ученые рекомендуют учитывать дополнительные факторы, такие как высота над уровнем моря, вулканическая активность, среднесуточные колебания температуры, среднегодовые значения $\delta^{18}\text{O}$ в осадках и др. Использование дополнительных факторов широко применяется для установления географического происхождения не только кофе, но и других пищевых продуктов. Результаты многочисленных исследований подтверждают целесообразность изучения элементного профиля с целью установления места географического происхождения пищевой продукции, в том числе кофе. Изотопный состав продуктов питания в значительной степени определяется климатическими и географическими условиями, а элементный профиль отражает специфику региона произрастания. Использование описанных методов в комплексе со статистической обработкой результатов позволяет с высокой степенью достоверности установить принадлежность продукта к определенному географическому региону.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Monthly Coffee Market Report (2020/21). International coffee organization. Retrieved from <https://ico.org/documents/cy2020-21/cmr-0921-e.pdf> Accessed December 11, 2021
- Тищенко, Е. А., Цюпко, Т. Г., Милевская, В. В., Темердашев, А. З. (2017). Идентификация и хроматографическое определение биоактивных компонентов в образцах растворимого кофе. *Аналитика и контроль*, 21(3), 251–261. <https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.008>
- Гунар, Л. Э., Коваленко, А. С., Захаров, А. С. (2017). Методы идентификации, оценки качества и безопасности натурального молотого кофе: монография. — М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2017. — 111 с.
- Метленкин, Д. А., Платов, Ю. Т., Платова, Р. А., Рубцов, А. Е., Михайлова, А. М. (2021). Идентификация кофе в зернах методами Фурье-ИК-спектроскопии и многомерного анализа. *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*, 5–6(383–384), 92–97. <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2021.5-6.17>
- Sharma, H. A. (2020). A detail chemistry of coffee and its analysis. Chapter in book: Coffee-production and research. <https://doi.org/10.5772/intechopen.91725>
- Gopinandhan, T. N., Banakar, M., Ashwini, M. S., Basavaraj, K. (2014). A comparative study on caffeine estimation in coffee samples by different methods. *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 1(8), 4–8. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11561.44644>
- Яшин, А. Я. (2014). ВЭЖХ фенольных кислот — антиоксидантов с амперометрическим детектированием. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 14 (3), 419–427.
- Зайнулин, Р. А., Кунакова, Р. В., Егорова, Е. Ю. (2015). Кофе, кофеин и генетика человека. *Пиво и напитки*, 6, 50–54.
- Зачем растениям кофеин? Электронный ресурс <https://leplants.ru/events/zachem-rasteniyam-koфеin/> Дата обращения 25.11.2021
- Кофеин — приманка для пчел, улучшающая их память. Электронный ресурс: <https://www.agroxxi.ru/zhurnal-agromir-xxi/stati-rasteniyevodstvo/koфеin-primanka-dlja-pchel-uluchshayuschaja-ih-pamjat.html> Дата обращения 25.11.2021
- Антохин, А. М., Таранченко, В. Ф., Василевский, С. В., Аксенов, А. В., Аксенова, Ю. Б., Кузнецова, О. В. и др. (2016). Определение географического региона произрастания кофейных зерен методом газовой хроматографии в сочетании с изотопной масс-спектрометрией. *Масс-спектрометрия*, 13(3), 176–182.
- Arai, K., Terashima, H., Aizawa, S.-I., Taga A., Yamamoto A., Tsutsumiuchi K. et al. (2015). Simultaneous determination of trigonelline, caffeine, chlorogenic acid and their related compounds in instant coffee samples by HPLC using an acidic mobile phase containing octanesulfonate. *Analytical Science*, 31(8), 831–835. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.831>
- Casal, S., Oliveira, M. B. P. P., Alves, M. R., Ferreira, M. A. (2000). Discriminate Analysis of Roasted Coffee Varieties for Trigonelline, Nicotinic Acid, and Caffeine Content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3420–3424. <https://doi.org/10.1021/jf990702b>
- Ky, C.-L., Louarn, J., Dussert, S., Guyot, B., Hamon, S., Noirot, M. (2001). Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea Arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. *Food Chemistry*, 75(2), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00204-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00204-7)
- Tfouni, S. A. V., Carreiro, L. B., Teles, C. R. A., Furlani, R. P. Z., Cipolli, K. M. V. A. B., Camargo M. C. R. (2014). Caffeine and chlorogenic acids intake from coffee brew: Influence of roasting degree and brewing procedure. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 747–752. <https://doi.org/10.1111/IJFS.12361>
- Farah, A., De Paulis, T., Trugo, L. C., Martin, P. R. (2005). Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1505–1513. <https://doi.org/10.1021/jf048701t>
- Casal, S., Beatriz Oliveira, M., Ferreira, M. A. (2000). HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. *Food Chemistry*, 68(4), 481–485. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00228-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00228-9)

18. Bicho, N., Leitão, A., Ramalho, J., Lidon, F. C. (2011). Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. *European Food Research and Technology*, 233(2), 303–311. <https://doi.org/10.1007/S00217-011-1518-5>
19. Nuhu, A. A. (2014). Bioactive Micronutrients in Coffee: Recent Analytical Approaches for Characterization and Quantification. *International Scholarly Research Notices*, 2014, Article 384230. <https://doi.org/10.1155/2014/384230>
20. Belay, A. (2011). Some biochemical compounds in coffee beans and methods developed for their analysis. *International Journal of Physical Sciences*, 6(28), 6375–6378. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.486>
21. Patil, P. N. (2012). Caffeine in various samples and their analysis with HPLC—a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 16(2), 76–83.
22. Weckerle, B., Richling, E., Heinrich, S., Schreier, P. (2002). Origin assessment of green coffee “Coffea Arabica” by multi-element stable isotope analysis of caffeine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(5), 886–890. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1560-z>
23. Наумова, В. В. (2012). Информационная фальсификация кофе. *Бюллетень медицинских интернет-конференций*, 2(2), 66.
24. Оганесянц, Л. А., Панасюк, А. Л., Кузьмина, Е. И., Свиридов, Д. А. (2019). Использование современных инструментальных методов анализа с целью установления географического места происхождения винодельческой продукции. *Ливо и напитки*, 4, 59–64. <https://doi.org/10.24411/2072-9650-2019-10002>
25. Оганесянц, Л. А., Панасюк, А. Л., Кузьмина, Е. И., Яланецкий, А. Я., Загоруйко, В. А. (2017). Вариация отношений изотопов углерода этанола вин в зависимости от географического положения виноградников. *Магарач. Виноградарство и виноделие*, 4, 38–40.
26. Оганесянц, Л. А., Панасюк, А. Л., Кузьмина, Е. И., Зякун, А. М. (2013). Определение экзогенной воды в винах методом изотопной масс-спектрометрии. *Виноделие и виноградарство*, 5, 19–21.
27. Свиридов, Д. А., Ганин, М. Ю., Шилкин, А. А. (2022). Использование метода изотопной масс-спектрометрии для установления места географического происхождения кофейных зерен. Актуальные проблемы техники, технологии и образования: сборник тезисов докладов III Национальной научно-практической конференции с международным участием (Керчь, 24–27 января), 85–88.
28. Свиридов, Д. А., Ганин, М. Ю., Шилкин, А. А. (2021). Использование отношений стабильных изотопов для идентификации географического происхождения чая. Актуальные проблемы техники, технологии и образования: сборник тезисов докладов II Национальной научно-практической конференции с международным участием (Керчь, 25–28 января), 17–20.
29. Горбунова, Н. А. (2018). Возможности использования стабильных изотопов для идентификации географического происхождения мяса и мясных продуктов. Обзор. *Теория и практика переработки мяса*, 3(1), 46–58. <https://doi.org/10.21523/2414-438X-2018-3-1-46-58>
30. Bontempo, L., Paolini, M., Franceschi, P., Ziller, L., García-González, D. L., Camin, F. (2019). Characterisation and attempted differentiation of European and extra-European olive oils using stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 276, 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.077>
31. Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Bontempo, L., Bertoldi, D., Perini, M. et al. (2010). Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 58(1), 570–577. <https://doi.org/10.1021/jf902814s>
32. Portarena, S., Baldacchini, C., Brugnoli, E. (2017). Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chemistry*, 215, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.135>
33. Camin, F., Dordevic, N., Wehrens, R., Neteler, M., Delucchi, L., Postma, G. et al. (2015). Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine. *Analytica Chimica Acta*, 853(1), 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.049>
34. Erasmus, S. W., Muller, M., Van Der Rijst, M., Hoffman, L. C. (2016). Stable isotope ratio analysis: A potential analytical tool for the authentication of South African lamb meat. *Food Chemistry*, 192, 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.121>
35. Nečemer, M., Potočnik, D., Ogrinc, N. (2016). Discrimination between Slovenian cow, goat and sheep milk and cheese according to geographical origin using a combination of elemental content and stable isotope data. *Journal of Food Composition and Analysis*, 52, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.07.002>
36. Huang, J., Norgbey, E., Nkrumah, P.N., Appiah-Sefah, G., Michel, R. (2017). Elucidating the origin of milk products on the Chinese market using hydrogen and oxygen stable isotope technique. *Integrative Food, Nutrition and Metabolism*, 4(4). <https://doi.org/10.15761/IFNM.1000184>
37. Chung, I.-M., Kim, J.-K., Yang, Y.-J., An, Y.-J., Kim, S.-Y., Kwon, C. et al. (2020). A case study for geographical indication of organic milk in Korea using stable isotope ratios-based chemometric analysis. *Food Control*, 107, Article 106755. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106755>
38. Oganesyants L. A., Panasyuk A. L., Kuzmina E. I., Sviridov D. A. (2018). Modern analysis methods use in order to establish the geographic origin of food products. *Food systems*, 3(1), 4–9. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2020-3-1-4-9>
39. Jarosova, M., Milde, D., Kuba, M. (2014). Elemental analysis of coffee: A comparison of ICP-MS and AAS methods. *Czech Journal of Food Sciences*, 32(4), 354–359. <https://doi.org/10.17221/399/2013-cjfs>
40. Worku, M., Upadhyay, H. R., Latruwe, K., Taylor, A., Blake, W., Vanhaecke, F. et al. (2019). Differentiating the geographical origin of Ethiopian coffee using XRF- and ICP-based multi-element and stable isotope profiling. *Food Chemistry*, 290, 295–307. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.135>
41. Carter, J. F., Yates H. S., Tinggi U. (2015). Isotopic and elemental composition of roasted coffee as a guide to authenticity and origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(24), 5771–5779. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01526>
42. Peng, C.-Y., Zhang, Y.-L., Song, W., Cai, H.-M., Wang, Y., Granato, D. (2019). Characterization of Brazilian coffee based on isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and $\delta^{15}\text{N}$) and supervised chemometrics. *Food Chemistry*, 297, Article 124963. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124963>
43. Liu, H.-C., You, C.-F., Chen, C.-Y., Liu, Y.-C., Chung, M.-T. (2014). Geographic determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium. *Food Chemistry*, 142, 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.082>
44. Chemura, A., Mutanga, O., Dube, T. (2017). Separability of coffee leaf rust infection levels with machine learning methods at Sentinel-2 MSI spectral resolutions. *Precision Agriculture*, 18(5), 859–881. <https://doi.org/10.1007/s11119-016-9495-0>
45. Parraga-Alava, J., Cusme, K., Loor, A., Santander, E. (2019). RoCoLe: A robust coffee leaf images dataset for evaluation of machine learning based methods in plant diseases recognition. *Data in Brief*, 25, Article 104414. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104414>
46. Chemura, A., Mutanga, O., Sibanda, M., Chidoko, P. (2018). Machine learning prediction of coffee rust severity on leaves using spectroradiometer data. *Tropical Plant Pathology*, 43, 117–127. <https://doi.org/10.1007/s40858-017-0187-8>
47. Tridawati, A., Wikantika, K., Susantoro, T. M., Harto, A. B., Darmawan, S., Yayusman, L. F. et al. (2020). Mapping the distribution of coffee plantations from multi-resolution, multi-temporal, and multi-sensor data using a random forest algorithm remote sens. *Remote Sensing*, 12(23), Article 3933. <https://doi.org/10.3390/rs12233933>
48. Marin, D. B., Ferraz, G. A. S., Guimarães, P. H. S., Schwerz, F., Santana, L. S., Barbosa, B. D. S. et al. (2021). Remotely piloted aircraft and random forest in the evaluation of the spatial variability of foliar nitrogen in coffee crop. *Remote sensing*, 13(8), Article 1471. <https://doi.org/10.3390/rs13081471>
49. Schipilliti, L., Bonaccorsi, I., Buglia, A. G., Mondello, L. (2019). Comprehensive Isotopic Data Evaluation (CIDE) of carbon isotope ratios for quality assessment and traceability of coffee. *Food Analytical Methods*, 12, 121–127. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1344-5>
50. Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M. et al. (2005). Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid communications in mass spectrometry*, 19(15), 2111–2115. <https://doi.org/10.1002/rcm.2034>
51. Rodrigues, C. I., Maia, R., Miranda, M., Ribeirinho, M., Nogueira, J. M. F., Maguas, C. (2009). Stable isotope analysis for green coffee bean: A possible method for geographic origin discrimination. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(5), 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.06.010>
52. Rodrigues, C. I., Maguas, C., Prohaska, T. (2011). Strontium and oxygen isotope fingerprinting of green coffee beans and its potential to proof authentication of coffee. *European Food Research and Technology*, 232(2), 361–373. <https://doi.org/10.1007/s00217-010-1362-z>
53. Bowen, G. J. (2020). The online isotopes in precipitation calculator version 3.1. Retrieved from <http://www.waterisotopes.org> Accessed November 10, 2021
54. Rodrigues, C., Brunner, M., Steiman, S., Bowen, G. J., Nogueira, J. M. F., Gautz, L. et al. (2011). Isotopes as tracers of the Hawaiian coffee-producing regions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 10239–10246. <https://doi.org/10.1021/jf200788p>
55. Weigt, M., Brodie, C., Kracht, O. (2017). EA-IRMS: Tracing the geographical origin of coffee using isotope fingerprints. Thermo Fisher Scientific. Retrieved from <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-50427-EA-IRMS-Hydrogen-Oxygen-Coffee-AN50427-EN.pdf> Accessed December 11, 2021
56. Santato, A., Bertoldi, D., Perini, M., Camin, F., Larcher, R. (2012). Using elemental profiles and stable isotopes to trace the origin of green coffee beans on the global market. *Journal of Mass Spectrometry*, 47(9), 1132–1140. <https://doi.org/10.1002/jms.3018>
57. Rodrigues, C., Maia, R., Maguas, C. (2013). The application of isotope ratio mass spectrometry to the study of the ecophysiology of plant seeds. *Spectroscopy Europe*, 25(1), 12–18.

REFERENCES

1. Monthly Coffee Market Report (2020/21). International coffee organization. Retrieved from <https://ico.org/documents/cy2020-21/cmr-0921-e.pdf> Accessed December 11, 2021
2. Tishchenko, E. A., Tsyupko, T. G., Milevskaya, V. V., Temerdashev, A. Z. (2017). Identification and chromatographic determination of bioactive components in the instant coffee samples. *Analytics and control*,

- 21(3), 251–261. <https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.008> (In Russian)
3. Gunar, L. E., Kovalenko, A. S., Zakharov, A. S. (2017). Methods of identification, assessment of quality and safety of natural ground coffee: monograph. Moscow: Publishing house of RSAU-MTAA. 111. (In Russian)
 4. Metlenkin, D. A., Platov, Yu. T., Platova, R. A., Rubtsov, A. E., Mikhaylova, A. M. (2021). Identification of coffee beans using fir-spectroscopy and multivariate analysis. *Izvestiya VUZov. Food technology*, 5–6(383–384), 92–97. <https://doi.org/10.26297/0579–3009.2021.5–6.17> (In Russian)
 5. Sharma, H. A. (2020). A detail chemistry of coffee and its analysis. Chapter in book: *Coffee-production and research*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.91725>
 6. Gopinandhan, T. N., Banakar, M., Ashwini, M. S., Basavaraj, K. (2014). A comparative study on caffeine estimation in coffee samples by different methods. *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 1(8), 4–8. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11561.44644>
 7. Yashin, A. Ya. (2014). HPLC of phenolic acids – antioxidants with amperometric detection. *Sorption and chromatography processes*, 14(3), 419–427. (In Russian)
 8. Zaynuln, R. A., Kunakova, R. V., Egorova, E. Yu. (2015). Coffee, caffeine and human genetics. *Beer and Beverages*, 6, 50–54. (In Russian)
 9. Why do plants need caffeine? Retrieved from <https://leplants.ru/events/zachem-rasteniya-koferin/> Accessed November 25, 2021 (In Russian)
 10. Caffeine is a bait for bees, improving their memory. Retrieved from <https://www.agroxxi.ru/zhurnal-agromir-xxi/stati-rastenievodstvo/koferin-primanka-dlja-pchel-uluchshayuschaja-ih-pamjat.html> Accessed November 25, 2021 (In Russian)
 11. Antochin, A. M., Taranchenko, V. F., Vasilevsky, S. V., Aksenov, A. V., Aksenova, Ju. B., Kuznetsova, O. V. et al. (2016). Determination of the geographical region of growing the coffee beans by gas chromatography-combustion – isotope ratio mass spectrometry. *Mass-Spektrometriya*, 13(3), 176–182. (In Russian)
 12. Arai, K., Terashima, H., Aizawa, S.-I., Taga A., Yamamoto A., Tsutsumiuchi K. et al. (2015). Simultaneous Determination of Trigonelline, Caffeine, Chlorogenic Acid and Their Related Compounds in Instant Coffee Samples by HPLC Using an Acidic Mobile Phase Containing Octanesulfonate. *Analytical Science*, 31(8), 831–835. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.831>
 13. Casal, S., Oliveira, M. B. P. P., Alves, M. R., Ferreira, M. A. (2000). Discriminate Analysis of Roasted Coffee Varieties for Trigonelline, Nicotinic Acid, and Caffeine Content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3420–3424. <https://doi.org/10.1021/jf990702b>
 14. Ky, C.-L., Louarn, J., Dussert, S., Guyot, B., Hamon, S., Noirot, M. (2001). Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild Coffea Arabica L. and C. canephora P. accessions. *Food Chemistry*, 75(2), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0308–8146\(01\)00204–7](https://doi.org/10.1016/S0308–8146(01)00204–7)
 15. Tfouni, S. A. V., Carreiro, L. B., Teles, C. R. A., Furlani, R. P. Z., Cipolli, K. M. V. A. B., Camargo M. C. R. (2014). Caffeine and chlorogenic acids intake from coffee brew: Influence of roasting degree and brewing procedure. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 747–752. <https://doi.org/10.1111/IJFS.12361>
 16. Farah, A., De Paulis, T., Trugo, L. C., Martin, P. R. (2005). Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1505–1513. <https://doi.org/10.1021/jf048701t>
 17. Casal, S., Beatriz Oliveira, M., Ferreira, M. A. (2000). HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. *Food Chemistry*, 68(4), 481–485. [https://doi.org/10.1016/S0308–8146\(99\)00228–9](https://doi.org/10.1016/S0308–8146(99)00228–9)
 18. Bicho, N., Leitão, A., Ramalho, J. C., Lidon, F. C. (2011). Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. *European Food Research and Technology*, 233(2), 303–311. <https://doi.org/10.1007/S00217–011–1518–5>
 19. Nuhu, A. A. (2014). Bioactive Micronutrients in Coffee: Recent Analytical Approaches for Characterization and Quantification. *International Scholarly Research Notices*, 2014, Article 384230. <https://doi.org/10.1155/2014/384230>
 20. Belay, A. (2011). Some biochemical compounds in coffee beans and methods developed for their analysis. *International Journal of Physical Sciences*, 6(28), 6373–6378. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.486>
 21. Patil, P. N. (2012). Caffeine in various samples and their analysis with HPLC-a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 16(2), 76–83.
 22. Weckerle, B., Richling, E., Heinrich, S., Schreier, P. (2002). Origin assessment of green coffee “Coffea Arabica” by multi-element stable isotope analysis of caffeine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(5), 886–890. <https://doi.org/10.1007/s00216–002–1560-z>
 23. Naumova, V. V. (2012). Information falsification of coffee. *Bulletin of medical internet conferences*, 2(2), 66. (In Russian)
 24. Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., Kuz'mina, E. I., Sviridov, D. A. (2019). Use of modern instrumental analysis methods for establishing geographical place of wine products origin. *Beer and Beverages*, 4, 59–64. <https://doi.org/10.24411/2072–9650–2019–10002> (In Russian)
 25. Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., Kuz'mina, E. I., Yalanetskiy, A. Ya., Zagorouiko, V. A. (2017). Ratio variations of ethanol carbon isotopes in wines based on vineyard geographical location. *Magarach. Viticulture and vinemaking*, 4, 38–40. (In Russian)
 26. Oganesyants, L. A., Panasyuk, A. L., Kuz'mina, E. I., Zyakun, A. M. (2013). Determination of exogenous water in wines by isotope ratio mass spectrometry. *Виноделие и виноградарство Winemaking and Viticulture*, 5, 19–21. (In Russian)
 27. Sviridov, D. A., Ganin, M. Yu., Shilkin, A. A. (2022, 24–27 January). *Using the isotope mass spectrometry method to establish the geographical origin of coffee beans*. Actual problems of engineering, technology and education: collection of abstracts at the Proceedings of the III National Scientific and Practical Conference with international participation, Kerch, Russia. (In Russian)
 28. Sviridov, D. A., Ganin, M. Yu., Shilkin, A. A. (2021, 25–28 January). *Using stable isotope ratios to identify the geographical origin of tea*. Actual problems of engineering, technology and education: collection of abstracts at the Proceedings of the II National Scientific and Practical Conference with international participation, Kerch, Russia. (In Russian)
 29. Gorbunova, N. A. (2018). The possibility of using stable isotopes to identify the geographical origin of meat and meat products. Review. *Theory and Practice of Meat Processing*, 3(1), 46–58. <https://doi.org/10.21323/2414–438X-2018–3–1–46–58>. (In Russian)
 30. Bontempo, L., Paolini, M., Franceschi, P., Ziller, L., García-González, D. L., Camin, F. (2019). Characterisation and attempted differentiation of European and extra-European olive oils using stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 276, 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.077>
 31. Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Bontempo, L., Bertoldi, D., Perini, M. et al. (2010). Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 58, 570–577. <https://doi.org/10.1021/jf902814s>
 32. Portarena, S., Baldacchini, C., Brugnoli, E. (2017). Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis. *Food Chemistry*, 215, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.135>
 33. Camin, F., Dordevic, N., Wehrens, R., Neteler, M., Delucchi, L., Postma, G. et al. (2015). Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine. *Analytica Chimica Acta*, 853(1), 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.049>
 34. Erasmus, S. W., Muller, M., Van Der Rijst, M., Hoffman, L. C. (2016). Stable isotope ratio analysis: A potential analytical tool for the authentication of South African lamb meat. *Food Chemistry*, 192, 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.121>
 35. Nečemer, M., Potočnik, D., Ogrinc, N. (2016). Discrimination between Slovenian cow, goat and sheep milk and cheese according to geographical origin using a combination of elemental content and stable isotope data. *Journal of Food Composition and Analysis*, 52, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.07.002>
 36. Huang, J., Norgbey, E., Nkrumah, P.N., Appiah-Sefah, G., Michel, R. (2017). Elucidating the origin of milk products on the Chinese market using hydrogen and oxygen stable isotope technique. *Integrative Food, Nutrition and Metabolism*, 4(4). <https://doi.org/10.15761/IFNM.1000184>
 37. Chung, I.-M., Kim, J.-K., Yang, Y.-J., An, Y.-J., Kim, S.-Y., Kwon, C. et al. (2020). A case study for geographical indication of organic milk in Korea using stable isotope ratios-based chemometric analysis. *Food Control*, 107, Article 106755. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106755>
 38. Oganesyants L. A., Panasyuk A. L., Kuz'mina E. I., Sviridov D. A. (2018). Modern analysis methods use in order to establish the geographic origin of food products. *Food systems*, 3(1), 4–9. <https://doi.org/10.21323/2618–9771–2020–3–1–4–9>
 39. Jarosova, M., Milde, D., Kuba, M. (2014). Elemental analysis of coffee: a comparison of ICP-MS and AAS methods. *Czech Journal of Food Sciences*, 32(4), 354–359. <https://doi.org/10.17221/399/2013-cjfs>
 40. Worku, M., Upadhyay, H. R., Latruwe, K., Taylor, A., Blake, W., Vanhaecke, F. et al. (2019). Differentiating the geographical origin of Ethiopian coffee using XRF- and ICP-based multi-element and stable isotope profiling. *Food Chemistry*, 290, 295–307. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.135>
 41. Carter, J. F., Yates H. S., Tinggi U. (2015). Isotopic and elemental composition of roasted coffee as a guide to authenticity and origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(24), 5771–5779. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01526>
 42. Peng, C.-Y., Zhang, Y.-L., Song, W., Cai, H.-M., Wang, Y., Granato, D. (2019) Characterization of Brazilian coffee based on isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and $\delta^{15}\text{N}$) and supervised chemometrics. *Food Chemistry*, 297, Article 124963. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124963>
 43. Liu, H.-C., You, C.-F., Chen, C.-Y., Liu, Y.-C., Chung, M.-T. (2014). Geographical determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium. *Food Chemistry*, 142, 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.082>
 44. Chemura, A., Mutanga, O., Dube, T. (2017). Separability of coffee leaf rust infection levels with machine learning methods at Sentinel-2 MSI spectral resolutions. *Precision Agriculture*, 18(5), 859–881. <https://doi.org/10.1007/s11119–016–9495–0>
 45. Parraga-Alava, J., Cusme, K., Loor, A., Santander, E. (2019). RoCoLe: A robust coffee leaf images dataset for evaluation of machine learning based methods in plant diseases recognition. *Data in Brief*, 25, Article 104414. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104414>
 46. Chemura, A., Mutanga, O., Sibanda, M., Chidoko, P. (2018). Machine learning prediction of coffee rust severity on leaves using spectroradiometer data. *Tropical Plant Pathology*, 43, 117–127. <https://doi.org/10.1007/s40858–017–0187–8>

47. Tridawati, A., Wikantika, K., Susantoro, T. M., Harto, A. B., Darmawan, S., Yayusman, L. F. et al. (2020). Mapping the distribution of coffee plantations from multi-resolution, multi-temporal, and multi-sensor data using a random forest algorithm remote sens. *Remote Sensing*, 12(23), Article 3933. <https://doi.org/10.3390/rs12233933>
48. Marin, D. B., Ferraz, G. A. e. S., Guimarães, P. H. S., Schwerz, F., Santana, L. S., Barbosa, B. D. S. et al. (2021). Remotely piloted aircraft and random forest in the evaluation of the spatial variability of foliar nitrogen in coffee crop. *Remote Sensing*, 13(8), Article 1471. <https://doi.org/10.3390/rs13081471>
49. Schipilliti, L., Bonaccorsi, I., Buglia, A. G., Mondello, L. (2019). Comprehensive Isotopic Data Evaluation (CIDE) of carbon isotope ratios for quality assessment and traceability of coffee. *Food Analytical Methods*, 12, 121–127. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1344-5>
50. Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M. et al. (2005). Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid communications in mass spectrometry*, 19(15), 2111–2115. <https://doi.org/10.1002/rcm.2034>
51. Rodrigues, C. I., Maia, R., Miranda, M., Ribeirinho, M., Nogueira, J. M. F., Maguas, C. (2009). Stable isotope analysis for green coffee bean: a possible method for geographic origin discrimination. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(5), 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.06.010>
52. Rodrigues, C. I., Maguas, C., Prohaska, T. (2011). Strontium and oxygen isotope fingerprinting of green coffee beans and its potential to proof authentication of coffee. *European Food Research and Technology*, 232(2), 361–373. <https://doi.org/10.1007/s00217-010-1362-z>
53. Bowen, G. J. (2020). The online isotopes in precipitation calculator version 3.1. Retrieved from <http://www.waterisotopes.org> Accessed November 10, 2021
54. Rodrigues, C., Brunner, M., Steiman, S., Bowen, G. J., Nogueira, J. M. F., Gautz, L. et al. (2011). Isotopes as tracers of the Hawaiian coffee-producing regions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 10239–10246. <https://doi.org/10.1021/jf200788p>
55. Weigt, M., Brodie, C., Kracht, O. (2017). EA-IRMS: Tracing the geographical origin of coffee using isotope fingerprints. Thermo Fisher Scientific. Retrieved from <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-30427-EA-IRMS-Hydrogen-Oxygen-Coffee-AN30427-EN.pdf> Accessed December 11, 2021
56. Santato, A., Bertoldi, D., Perini, M., Camin, F., Larcher, R. (2012). Using elemental profiles and stable isotopes to trace the origin of green coffee beans on the global market. *Journal of Mass Spectrometry*, 47(9), 1132–1140. <https://doi.org/10.1002/jms.3018>
57. Rodrigues, C., Maia, R., Maguas, C. (2013). The application of isotope ratio mass spectrometry to the study of the ecophysiology of plant seeds. *Spectroscopy Europe*, 25(1), 12–18.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
<p>Кузьмина Елена Ивановна — кандидат технических наук, заведующая лабораторией технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-62-75 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7623-440X</p>	<p>Elena I. Kuzmina, candidate of technical sciences, head of the laboratory of technology of grape and fruit wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-62-75 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7623-440X</p>
<p>Ганин Михаил Юрьевич — младший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0518-1181 * автор для контактов</p>	<p>Mikhail Yu. Ganin, junior researcher, laboratory of technology of grape and fruit wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0518-1181 * corresponding author</p>
<p>Свиридов Дмитрий Александрович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8367-3523</p>	<p>Dmitriy A. Sviridov, candidate of technical sciences, research senior, laboratory of technology of grape and fruit wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8367-3523</p>
<p>Егорова Олеся Сергеевна — научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0463-605X</p>	<p>Olesya S. Egorova, researcher, laboratory of technology of grape and fruit wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0463-605X</p>
<p>Шилкин Алексей Александрович — младший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1223-0703</p>	<p>Aleksey A. Shilkin, junior researcher, laboratory of technology of grape and fruit wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1223-0703</p>
<p>Акбулатова Дилара Рамилевна — младший научный сотрудник, лаборатория технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Адрес: 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д. 7 Тел.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2209-7141</p>	<p>Dilyara R. Akbulatova, junior researcher, laboratory of technology of grape and fruit wines, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021 Tel.: +7-499-246-63-10 E-mail: labvin@yandex.ru ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2209-7141</p>
<p>Критерии авторства</p> <p>Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат.</p>	<p>Contribution</p> <p>Authors equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism.</p>
<p>Конфликт интересов</p> <p>Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.</p>	<p>Conflict of interest</p> <p>The authors declare no conflict of interest.</p>