

УДК 663.223.012.1:543.51

[https://doi.org/10.47612/2073-4794-2023-16-1\(59\)-95-104](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2023-16-1(59)-95-104)

Поступила в редакцию 14.02.2023

Received 14.02.2023

**И. М. Почицкая¹, Ю. Ф. Росляков², В. Г. Лобанов², В. Л. Рослик¹,
В. С. Ядевич¹**

¹РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», г. Минск, Республика Беларусь

²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар, Российская Федерация

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ИГРИСТЫХ ВИН

Аннотация. В статье представлены результаты исследования изотопного состава 24 образцов игристых вин различных производителей. Целью исследований являлось изучение поликомпонентного изотопного состава игристых вин и установление взаимосвязи между изотопным составом водорода, кислорода и углерода отдельных компонентов, выделенных из вина, и суммарными параметрами изотопного состава для возможного использования в роли критериев качества. Для измерения изотопных отношений использовался метод изотопной масс-спектрометрии с системой непрерывного потока ConFlo IV, способ изотопного уравнивания GasBench II; элементного анализатора с высокотемпературной конверсией и окислительным реактором. Наряду с определением изотопного состава отдельных компонентов вина ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{этанол}}$) оценивались суммарные параметры изотопного состава: $\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ и $\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$. В исследованных образцах были получены хорошие корреляции между изотопными составами отдельных компонентов. В одном образце установлено различие между данными $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (-10,04‰), $\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$ (-25,8‰) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$ (-25,86‰), возможно вино содержит углекислый газ, образованный из сахара растений C4 типа. Данные исследования показали, что изотопная масс-спектрометрия является эффективным способом контроля качества виноградных вин. Комплексное исследование компонентов игристого вина позволяет выявить взаимосвязь разных изотопных показателей и применить их для оценки географического и биологического происхождения продукции.

Ключевые слова: игристое вино, изотопный состав, сахар, вода, спирт, углерод, кислород.

**I. M. Pochitskaya¹, Yu. F. Roslyakov², V. G. Lobanov², V. L. Roslik¹,
V. S. Yadevich¹**

¹RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”, Minsk, Republic of Belarus

²Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

STUDY OF THE ISOTOPE COMPOSITION OF SPARKLING WINES

Abstract. The article presents the results of a study of the isotopic composition of 24 samples of sparkling wines from various manufacturers. The aim of the research was to study the polycomponent isotopic composition of sparkling wines and to establish the relationship between the isotopic composition of hydrogen, oxygen and carbon of individual components isolated from wine and the total parameters of the isotopic composition for possible use as quality criteria. Isotope ratios were measured by isotope mass spectrometry with a ConFlo IV continuous flow system, GasBench II isotopic equilibration method; elemental analyzer with high temperature conversion and oxidation reactor. Along with the determination of the isotopic composition of individual wine components ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ethanol}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{ethanol}}$), the total parameters of the isotopic composition were estimated: $\delta^{13}\text{C}_{\text{total}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{total}}$ and $\delta^2\text{H}_{\text{total}}$. In the studied samples, good correlations were obtained between the isotopic compositions of individual components. In one sample, a difference was found between the data of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (-10.04‰), $\delta^{13}\text{C}_{\text{ethanol}}$ (-25.8‰) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{total}}$ (-25.86‰), it is possible that the wine contains carbon dioxide formed from the sugar of C4 type plants. These studies have shown that isotope mass spectrometry is an effective way to control the quality of grape wines. A comprehensive study of the components of sparkling wine

makes it possible to identify the relationship between different isotope indicators and apply them to assess the geographical and biological origin of the product.

Key words: sparkling wine, isotopic composition, sugar, water, alcohol, carbon, oxygen.

Введение. Для установления качества и подлинности винодельческой продукции применяются различные методы и способы контроля [1–6].

Вина представляют собой сложную биохимическую систему, образующуюся в процессе микробиологической ферментации виноградного сока, которая состоит из большого количества химических соединений различных групп. Основным компонентом служит вода, в которой растворены сахара, органические кислоты и другие компоненты [7]. При этом вода натурального сока называется эндогенной, если она действительно является компонентом этого сока. Сахар при ферментативном брожении превращается частично или полностью в этанол и углекислый газ. Остаточный сахар и органические кислоты определяют органолептические свойства конечного продукта. Добавление в натуральный виноградный сок сахара и воды из внешних источников, называемой экзогенной, не допускается. При производстве игристых вин сахар может быть добавлен при вторичном брожении для насыщения вина углекислым газом, а также при внесении экспедиционного ликера в вино после окончания процесса шампанизации, чтобы получить готовый продукт соответствующей категории с различным содержанием сахара (брют, полусухое, сухое, полусладкое и др.) [8].

Одним из эффективных способов контроля качества вина и установления его географического происхождения является изотопная масс-спектрометрия [9–13]. Этот способ основан на том факте, что все компоненты вина состоят из атомов углерода, кислорода и водорода, имеющих определенный изотопный состав.

Целью данной работы являлось определение методом изотопной масс-спектрометрии относительных содержаний изотопов углерода, кислорода и водорода в отдельных компонентах игристого вина, в том числе изотопов углерода в углекислом газе и этаноле, выделенных из вина, изотопов кислорода воды игристого вина; а также общих относительных содержаний изотопов углерода в сухом остатке игристого вина, водорода и кислорода в вине без его предварительного фракционирования. Такое комплексное исследование компонентов игристого вина позволит выявить взаимосвязь разных изотопных показателей качества и определить возможности этого способа для оценки географического и биологического происхождения продукции.

Материалы и методы исследований. Для исследования были использованы игристые вина, импортированные из четырех европейских стран, наиболее крупных производителей игристых вин:

♦ компании G.H. Mumm et Cie, г. Реймс, регион Шампань-Арденны департамента Марна на северо-востоке Франции:

1. CHAMPAGNE G.H. MUMM, белое, полусухое, АОС;

2. CHAMPAGNE G.H. MUMM CORDON ROUGE, розовое, сухое, АОС, из винограда Пино Нуар (35%), Пино Менье (60%) и Шардоне (5%);

♦ компании CASTEL FRERES, г. Безье, регион Лангедок-Руссильсон департамента Эро на юге Франции:

3. CHAMP ELYSEE, белое, сухое;

♦ компании BODEGAS ESCUDERO, муниципалитет Гравалос, Арнедо, провинция Риоха, Испания:

4. CAVA DIORO BACO, белое, сухое, из винограда Шардоне и Виура;

5. BENITO ESCUDERO, белое, полусухое, 100% Виура;

6. BENITO ESCUDERO, розовое, полусухое, DO, 50% Виура и 50% Гарнача;

♦ компании COVIDES SCCL, Вильяфранка-дель-Пенедес, провинция Барселона, район Альт-Пенедес, Испания:

7. ELOQUENTE CAVA, белое, сухое;

8. ELOQUENTE CAVA, белое, полусухое;

9. ELOQUENTE CAVA, розовое, сухое;

♦ компании ASTORIA, центр винодельческого региона Просекко провинции Венеция, северо-восток Италии:

10. ASTORIA BABY LOUNGE, белое, сухое;

11. ASTORIA CORDERIA VALDOBBIADENE PROCESSO, белое, сухое, DOCG;

12. ASTORIA FASHION VICTIM @CUVEE, белое, сухое;

13. ASTORIA FASHION VICTIM © CUVEE, белое, сухое;

14. ASTORIA GALIE PROCECCO TREVISO, белое, сухое, DOC;

15. ASTORIA LOUNGE ® CUVÉE PREMIONASTRO DARCENTO VALDOBBIADENE, белое, сухое;

16. ASTORIA LOUNGE CUVÉE PROSECCO, белое, сухое, DOC;

17. ASTORIA FASHION VICTIM ® ROSE, розовое, сухое;

♦ винодельни «Martini&Rossi S.p.A.», Пессьоне, муниципалитет Кьери, провинция Турин, Пьемонт, Италия:

18. MARTINI ASTI, белое, сладкое, DOCG, из винограда Moscato Bianco;

19. MARTINI, белое, сухое, из винограда Просекко, Шардоне, Совиньон, Рислинг;

20. MARTINI PROSECCO, белое, сухое, DOC, из винограда Глера, регион Венето;

21. MARTINI ROSE, розовое, полусухое, из винограда Мальвазия и Мускат, регион Венето и Пьемонт;

♦ АО Комбинат по производству вин «КРИКОВА», МД-2084, ул. Угуряну, 1, г. Крикова, Молдавия:

22. Вино игристое, белое, полусладкое;

23. Вино игристое, белое, полусухое;

24. Вино игристое, выдержанное, белое, сухое, урожай 2011 г.

Для измерения изотопных отношений использовались: изотопный масс-спектрометр Thermo Scientific Delta V Advantage, оснащенный системой непрерывного потока ConFlo IV; устройство изотопного уравнивания GasBench II с термостатируемым планшетом; элементный анализатор FLASH 2000 HT, оснащенный двумя реакторами, один для высокотемпературной конверсии образцов, второй — для импульсного сжигания образцов в токе кислорода.

Для выполнения исследования использовались газы: гелий (степень чистоты 99,9999%); кислород (степень чистоты 99,999%); смесь-гелий (степень чистоты 99,999%) + 0,4% двуокиси углерода (степень чистоты 99,995%); смесь — гелий (степень чистоты 99,999%) + 2,2% водорода (степень чистоты 99,999%); двуокись углерода (степень чистоты 99,995%), используемая в качестве вторичного стандарта содержания углерода ^{13}C ; окись углерода (степень чистоты 99,99%), используемая в качестве вторичного стандарта содержания кислорода ^{18}O ; водород (степень чистоты 99,999), применяемый в качестве вторичного стандарта содержания водорода 2H (D).

Подготовка образцов и масс-спектрометрическое определение.

Подготовку анализируемых образцов проводили следующим образом: в колбу вместимостью 500 см³ помещали 300 см³ пробы и проводили экстракцию этанола при температуре 78,0–78,2 °С. Полная дистилляция длилась примерно 5 часов. Такой способ позволяет рекуперировать до 98–98,5% общего спирта из пробы.

Определение изотопного отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ углекислого газа. Сосуды с вином помещались на 5–8 часов в холодильник для увеличения растворимости CO_2 в жидкости. Порции охлажденных жидкостей (40 мл) быстро переливали в 40 мл флаконы и закрывали крышками с легко прокальваемыми шприцем силиконовыми мембранами. Флаконы хранили далее в холодильнике до их использования.

Сосуды для системы ввода образцов, закрытые крышкой с силиконовой мембраной, продували потоком гелия для удаления воздуха, затем шприцем из 40 мл флаконов отбирали 50 мкл пробы вина и вносили через мембрану в 10 мл флаконы для анализа. Флаконы с порциями вина помещали на планшет системы изотопного уравнивания GasBench, нагретый до 24 °С и выдерживали не менее 1 часа для установления равновесного состояния между жидкостью и паровоздушной смесью, состоящей из газообразного гелия, паров воды, этанола и CO_2 . Порции смеси, затем, автоматически отбирались с использованием 100 мкл петли и направлялись на газовый хроматограф для разделения компонентов, при этом вода и этанол удалялись, а газообразная CO_2 с гелием поступала через систему непрерывного потока в ионный источник масс-спектрометра, попеременно с вводом порций стандартного газа CO_2 , предварительно прокальброванного относительно международного стандарта изотопного состава углерода VPDB.

Определение изотопного отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в воде игристых вин методом изотопного уравнивания выполняли в соответствии с рекомендациями компании THERMO [14]. Флаконы для образцов промывали дважды деионизированной водой и затем сушили при 70 °С в течение 5–8 часов. В сухой флакон вносили 500 мкл вина и закрывали крышкой. Остаточный воздух удаляли автоматически продуванием флаконов смесью 0,4% CO_2 в гелии в течение 10 минут со скоростью 150 мл/мин. Измерения осуществляли после 18 часов уравнивания газа при 24 °С. Затем отбиралась порция газа 100 мкл, которая после удаления

влаги поступала в изотопный масс спектрометр для определения изотопного отношения кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в углекислом газе после его изотопного уравнивания с водой в образце игристого вина. Результаты пересчитывали относительно международных стандартов изотопных составов воды SMOW и SLAP.

Определение изотопных отношений кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и водорода $2\text{H}/1\text{H}$ игристого вина осуществляли по методу Oliver Kracht и сопр. [15] с использованием элементного анализатора Flash 2000 с термokonверсионным реактором. Порцию вина (0,2 мкл) инжескировали в реактор, нагретый до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, при этом температура колонки хроматографа была $90\text{ }^\circ\text{C}$ и скорость потока газа-носителя гелия — 70 мл/мин . Измерения значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ проводили относительно эталонных газов CO_2 и H_2 , прокалиброванных относительно международного стандарта изотопного состава воды SMOW.

Определение изотопного отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ сухого остатка игристого вина осуществляли с использованием элементного анализатора Flash 2000 с окислительным реактором. В оловянный контейнер вносили порцию вина и контейнер помещали на 2 часа в сушильный шкаф, нагретый до $40\text{ }^\circ\text{C}$. После испарения этанола и воды сухой остаток в контейнере герметично упаковывали в оловянный контейнер и помещали на планшет автосамплера для анализа. Условия определения: температура реактора — $1020\text{ }^\circ\text{C}$, температура колонки хроматографа — $45\text{ }^\circ\text{C}$, скорость потока газа-носителя — 90 мл/мин , скорость потока кислорода — 180 мл/мин , время инъекции кислорода — 3 сек. Измерения значений $\delta^{13}\text{C}$ проводили относительно газообразной CO_2 , предварительно прокалиброванной относительно стандарта (мочевина, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -41,3\text{‰}$).

Результаты исследований и их обсуждение. Все растения, в зависимости от биохимического пути синтеза сахара в процессе фотосинтеза, могут быть разделены на две большие группы, называемые C3 и C4. Растения, которые синтезируют сахара по циклу C3, к которым относится виноград и сахарная свекла, имеют более низкое содержание изотопа углерода ^{13}C , чем растения, которые образуют сахар по типу C4, к которым относится сахарный тростник и кукуруза [16]. Это различие сохраняется в продукции микробиологической ферментации сахаров, содержащихся в этих продуктах — в этаноле и углекислом газе. Следовательно, содержание изотопа ^{13}C в газообразной CO_2 игристых вин зависит от типа сахара, используемого для вторичной ферментации или добавляемого в продукт для повышения сахаристости (сахар-C3 или сахар-C4). Предыдущие исследования показали, что относительное содержание изотопа ^{13}C в CO_2 в игристых винах, полученных при ферментации сахара из C3 растений, колеблется от -17‰ до -26‰ , а в игристых винах, полученных ферментацией сахара C4 растений — в диапазоне от -7‰ до -10‰ [17]. Искусственно насыщенные углекислотой вина имеют отношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ менее 29‰ или более 7‰ , в зависимости от источника производства углекислоты. Следовательно, измерение отношения изотопов углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) в CO_2 игристых вин может быть использовано для определения природы этого газа.

Вода, основной компонент игристого вина, имеет свой изотопный состав, как по водороду, так и по кислороду ($^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), зависящий от географической широты источника водоснабжения и его местоположения на местности [18, 19]. Растения, выращиваемые в определенном регионе, усваивают воду, характерную по изотопному составу для данного региона, и модифицируют определенным образом ее изотопный состав. Следовательно, результаты измерений соотношений изотопов $^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ вина представляют информацию как о географическом происхождении вина.

В табл. 1 приведены результаты исследования изотопного состава углерода углекислого газа ($\delta^{13}\text{CO}_2$) с использованием устройства пробоподготовки GasBench, изотопного состава углерода этанола $\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$ и углерода сухого остатка вина ($\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$) с использованием окислительного реактора элементного анализатора, изотопных составов водорода и кислорода игристого вина ($\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$) с применением термokonверсионного реактора и изотопного состава кислорода воды $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ игристого вина с применением метода изотопного уравнивания GasBench.

Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$ сухого остатка характеризует содержание изотопа углерода ^{13}C в суммарном остатке, полученном после выпаривания жидкой фазы (воды, этанола) из пробы игристого вина. Сухой остаток содержит остаточный сахар, количество которого зависит от содержания сахара в вине, и органические кислоты (винная, лимонная, яблочная), содержание которых зависит от используемого сорта винограда и его зрелости.

Для сахаров, произведенных из винограда, отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ находится в диапазоне от минус 29 до минус 26 промилле [20].

Результаты, приведенные в табл. 1, колонка 1, показывают, что игристые вина имеют изотопный состав сухого остатка $\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$, характерный для этого диапазона, что свидетель-

стует о виноградном происхождении сахара в этих винах. В тоже время изотопный состав углерода вин №№ 1, 2, 4, 9, 10, 12, 13, 15–17, 22–23 не входит в вышеприведенный диапазон.

Изотопный состав углерода углекислого газа $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в игристых винах позволяет определять происхождение этого газа. В зависимости от технологии производства игристых вин, углекислый газ образуется в процессе вторичного брожения или остаточного сахара, не израсходованного в процессе первичного брожения, или инициируется добавками сахара виноградного, свекловичного, тростникового. Также содержание CO_2 в игристых винах может быть увеличено добавлением в сосуды с вином газообразного CO_2 технического или пищевого происхождения. Эти методы требуют разных материальных затрат, определяющих цену конечного продукта. Наиболее качественным вином является вино, приготовленное с применением вторичного брожения. Так называемые вина контролируемого наименования по происхождению, как правило, производятся данным методом. Каждый из этих методов производства игристых вин характеризуется разным происхождением газообразной CO_2 : по первому методу CO_2 происходит из того же сахара, что и этанол, по второму — из добавленного сахара (тростникового или свекловичного), по третьему — из экзогенной технической или пищевой CO_2 . По своим физико-химическим характеристикам углекислота из разных источников не различима. Однако, как показано в работе [18], CO_2 различается по изотопному составу: CO_2 из виноградного сахара (и добавленного свекловичного) имеет изотопный состав в пределах от $-20,3\%$ до $-23,63\%$, а из тростникового — примерно $-9,62\%$. Значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа менее -30% или более -7% означают использование CO_2 непищевого экзогенного происхождения.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, колонка $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, показывает, что все образцы игристых вин контролируемого наименования по происхождению (DOC и DOCG) имеют значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ менее -22% , что свидетельствует о том, что углекислый газ образовался из сахара растений группы С3. Образцы вина, имеющие $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, от $-15,0$ до $-19,6\%$, содержат углекислый газ, образованный из остаточного виноградного и добавленного тростникового сахара. В образце вина CAVA DIORO BACO (Испания) установлено несоответствие между данными $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($-10,04\%$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$ ($-25,8\%$) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$ ($-25,86\%$), возможно вино содержит углекислый газ, образованный из сахара растений С4 типа.

Таблица 1. Изотопный состав игристых вин различных изготовителей
Table 1. Isotopic composition of sparkling wines from various manufacturers

№	Наименование образцов игристых вин	Значения δ в ‰ относительно стандартов VPDB и SMOW					
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$
1	CHAMPAGNE G.H. MUMM, белое полусухое, AOC	-17,17	-22,98	-28,16	-7,19	2,64	-2,62
2	CHAMPAGNE G.H. MUMM CORDON ROUGE, розовое, сухое, AOC	-22,84	-22,97	-28,6	-10,3	1,41	-3,62
3	CHAMP ELYSEE, белое, сухое	-26,45	-22,96	-26,37	0,03	6,06	3,58
4	CAVA DIORO BACO, белое, сухое	-25,86	-10,04	-25,8	-12,01	2,2	-0,21
5	BENITO ESCUDERO, белое, полусухое	-27,81	-18,96	-27,25	-12,02	2,4	0,75
6	BENITO ESCUDERO, розовое, полусухое	-27,58	-18,81	-26,55	-12,79	2,0	0,31
7	ELOQUENTE CAVA, белое, сухое	-27,09	-22,94	-27,87	0,58	3,03	-0,5
8	ELOQUENTE CAVA, белое, полусухое	-27,38	-23,16	-28,08	0,75	2,99	-1,06
9	ELOQUENTE CAVA, розовое, сухое	-25,93	-23,52	-26,78	2,83	4,1	-0,86
10	ASTORIA BABY LOUNGE, белое, сухое	-23,86	-18,07	-27,6	-8,77	1,53	-2,23
11	ASTORIA CORDERIA VALDOBBIADENE PROCESSO SUPERIORE, белое, сухое, DOCG	-27,86	-23,64	-28,43	-5,63	1,94	-1,9

Окончание табл. 1

№	Наименование образцов игристых вин	Значения δ в ‰ относительно стандартов VPDB и SMOW					
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{общий}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$
12	ASTORIA FASHION VICTIM @CUVEE, белое, сухое	-25,35	-19,03	-26,85	-	-	-0,75
13	ASTORIA FASHION VICTIM @CUVEE, белое, сухое	-22,64	-15,56	-26,53	-4,62	2,48	-1,53
14	ASTORIA GALIE PROCECCO TREVISO, белое, сухое, DOC	-27,46	-22,85	-27,75	-3,6	2,37	-1,51
15	ASTORIA LOUNGE @ CUVEE PREMIONASTRO DARCENTO VALDOBBIADENE, белое, сухое	-25,37	-19,61	-26,52	-3,6	2,12	-1,11
16	ASTORIA LOUNGE CUVEE PROSSECCO, сухое, DOC	-23,73	-16,39	-26,42	-3,88	1,57	-1,24
17	ASTORIA FASHION VICTIM @ROSE, розовое, сухое	-22,2	-15,18	-26,61	-1,46	2,66	-0,9
18	MARTINI ASTI, белое, сладкое, DOCG	-26,2	-23,59	-29,17	-15,1	0,95	-1,99
19	MARTINI, белое, сухое	-26,83	-23,07	-28,91	-16,85	-0,13	-2,83
20	MARTINI PROSECCO, белое, сухое, DOC	-26,27	-22,45	-29,12	-9,14	1,47	-1,75
21	MARTINI ROSE, розовое, полусухое	-25,43	-22,84	-28,64	-1,29	4,01	-0,12
22	CRICOVA, белое, полусладкое	-24,54	-21,61	-27,27	-16,28	3,98	-1,9
23	CRICOVA, белое, полусухое	-25,38	-19,64	-26,84	-17,03	3,91	-1,1
24	CRICOVA, выдержанное, белое, сухое	-26,56	-21,57	-28,38	-19,59	2,85	-1,11

Результаты изотопного состава углерода этанола ($\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$), приведенные в табл. 1, соответствуют диапазону, представленному в [20], исключение составляют образцы вина №№ 4, 18, 20, в которых $\delta^{13}\text{C}$ этанол находится вне данного диапазона, что свидетельствует о возможном образовании этанола из сахаров не виноградного происхождения.

Результаты исследования изотопного состава углерода модельных образцов сахара ($\delta^{13}\text{C}_{\text{сахар}}$), а также продуктов их ферментации ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$), приведены в табл. 2.

Таблица 2. Изотопные составы углерода модельных образцов сахаров и продуктов их ферментации
Table 2. Carbon isotopic compositions of model samples of sugars and products of their fermentation

Модельные образцы	$\delta^{13}\text{C}_{\text{сахар}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$
Сахар С3	-25,72	-20,16	-28,01
Сахар С4	-12,134	-8,87	-14,13
Сахар С3:С4 (1:1)	-18,98	-14,04	-20,88

Изотопный состав кислорода игристого вина $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$.

Игристое вино состоит примерно из 85–89% воды, 11% этанола и около 1–5% других компонентов (сахаров, кислот). Основной вклад в содержание водорода в игристом вине вносит вода (примерно 9,8%) и этанол (1,43%); в содержание кислорода вклад вносят также вода (78%) и этанол (3,83%). На содержание углерода влияние оказывают этанол (5,74%) и растворенные компоненты, сахара и кислоты. Для определения общего баланса по изотопному содержанию разных компонентов необходимо разделение смеси компонентов игристого вина на отдельные составляющие. Однако это не всегда целесообразно и экспериментально доступно. При оценке качества пищевых продуктов полезно использовать изотопные составы общего содержания.

Изотопный состав кислорода воды $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ игристого вина определяли методом изотопного уравнивания (см. выше). Результаты, полученные по этому методу, приведены в колонке $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ табл. 3.

Таблица 3. Изотопные составы кислорода и водорода воды, этанола и смесей воды с этанолом
Table 3. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of water, ethanol, and mixtures of water with ethanol

№	Модельная смесь	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$
1	Вода деионизированная	-11,12	-75,37
2	Этанол (96%)-люкс	14,16	-264,8
3	Вода-этанол (9/1)	-10,21	-95,74
4	Вода-этанол (8/2)	-9,38	-110,0
5	Вода-этанол (6/4)	-6,76	-153,66

Эти данные позволяют установить наличие в вине экзогенной воды и оценить, в некоторой степени, географическое происхождение образца. Образцы игристого вина из северных регионов (Франция, провинция Шампань, 49° северной широты) имеют меньшее содержание тяжелого изотопа ^{18}O , чем образцы из южных регионов Италии, Франции и Испании (41–44° северной широты), а также Молдавии (47° северной широты). Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ были в пределах от -2,83‰ (MARTINI, белое брют) до 3,58‰ (CHAMP CASTEL FRERES ELYSEE, из региона Лангедок-Руссильсон департамента Эро на юге Франции).

В колонке $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ табл. 3 приведены результаты определения изотопного состава кислорода ^{18}O в образцах игристого вина, полученные методом высокотемпературной конверсии. По данному методу определяется суммарное изотопное отношение кислорода путем высокотемпературного разложения всех компонентов игристого вина, в том числе воды, этанола, сахаров, кислот. Результаты определения показали большее содержание изотопа ^{18}O по сравнению с данными, полученные для кислорода по методу изотопного уравнивания, приведенные в колонке $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$. Различия составляют от 1,65‰ до 5‰. Различия эти частично можно объяснить влиянием этанола.

Данные анализа модельных смесей, приведенные в табл. 3, подтверждают такой вывод. Так, добавка 10% этанола в воду повышает $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ с -11,12‰ (вода деионизированная) до значения -10,21‰, а добавка 20% этанола дает значение -9,38‰. Зависимость $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ от содержания этанола в воде представлена на рис. 1.

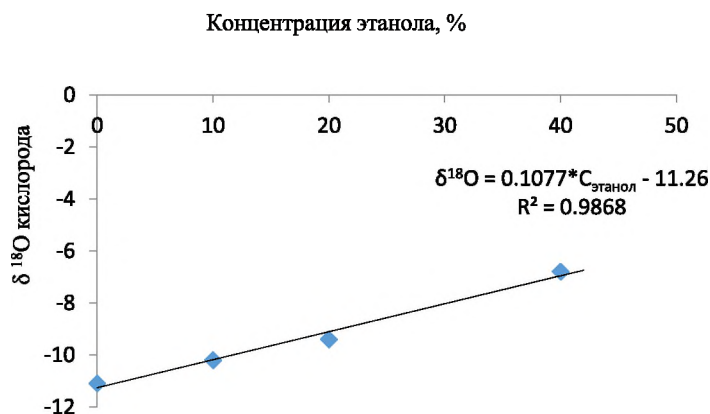


Рис. 1. Зависимость $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ от концентрации этанола в воде
Fig. 1. Dependence of $\delta^{18}\text{O}_{\text{Total}}$ on the concentration of ethanol in water

Изотопный состав водорода игристого вина $\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$ определяли методом высокотемпературного разложения компонентов пробы игристого вина одновременно с определением изотопного содержания кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{общий}}$ [14]. Результаты определения приведены в столбце $\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$ табл. 1. Из результатов следует, что не существует корреляции изотопного состава водорода с изотопным содержанием кислорода, так как наблюдается противоположная тенденция изменения их относительных составов. Это также объясняется влиянием этанола. Так, добавка 10% этанола к деионизированной воде снижает $\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$ от -75,36‰ до -95,74‰, а добавка 20% соответственно до -110‰ (таблица 3). На рис. 2 представлена графически зависимость общего изотопного состава водорода игристого вина от содержания этанола в воде.

На рис. 3 изображена диаграмма распределения параметров изотопного состава кислорода и водорода игристых вин разных производителей.

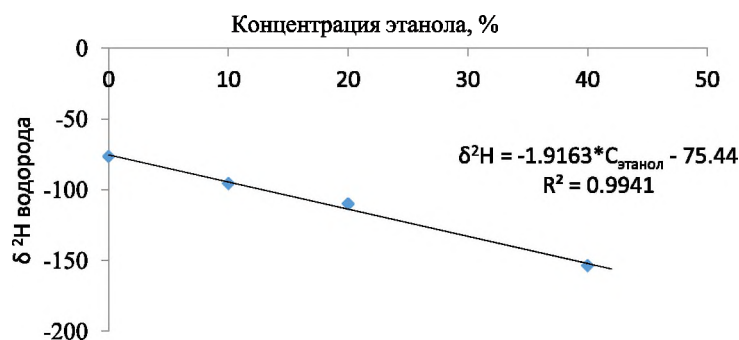


Рис. 2. Зависимость $\delta^2\text{H}$ общий от концентрации этанола в воде
 Fig. 2. Dependence of $\delta^2\text{H}$ total on the concentration of ethanol in water

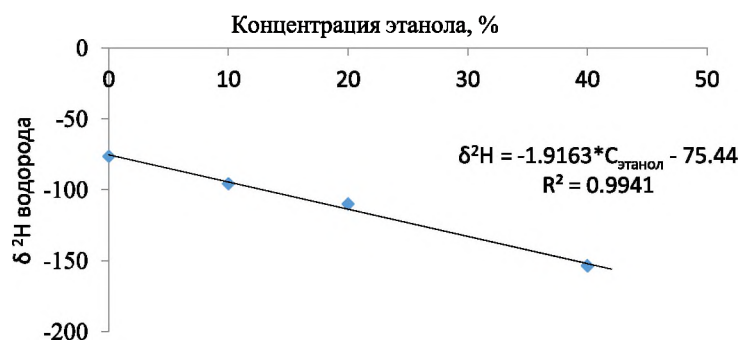


Рис. 3. Диаграмма распределения параметров изотопных составов игристых вин разных производителей
 Fig. 3. Distribution diagram of isotopic composition parameters of sparkling wines from different manufacturers

Французское вино, произведенное на юге Франции, отличается от шампанских вин в северного региона. Испанские вина подразделяются на две группы: произведенные из винограда, выращенного в горной провинции Риоха, и вина из винограда, выращенного в провинции Барселона на побережье средиземного моря. Итальянские вина, произведенные в северных регионах страны, характеризуются большим диапазоном значений параметров изотопного состава, зависящим от местности выращивания винограда. Молдавские вина являются наиболее «легкими» по изотопному составу водорода в связи с более северной широтой выращивания винограда, по сравнению с географическими широтами выращивания винограда в Италии, Испании и Франции.

Заключение. Исследования изотопных составов образцов игристых вин показали, что для подлинных игристых вин, особенно это касается вин высших категорий качества, существует определенная взаимосвязь между изотопным содержанием разных компонентов. Изотопный состав конечного продукта (игристого вина) определяет, прежде всего, изотопный состав исходного сырья для его производства — виноградного сока, который зависит от географического положения виноградника и климата. Сформировавшийся изотопный состав компонентов сока характеризуется определенным балансом изотопов углерода, кислорода и водорода. В процессе микробиологической ферментации сока компоненты сахаров превращаются в этанол и углекислый газ, из которых формируется изотопный состав вина.

В соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 32710-2014, вино и сахар виноградного происхождения характеризуется интервалом изотопных отношений углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ от -29 до -26‰ . Для большинства образцов игристых вин это соотношение выполняется. Исключение составляют образцы вин, в которые возможно был внесен C_4 -сахар (значение $\delta^{13}\text{C}$ было больше, чем -26‰), а также образцы игристых вин компании MARTINI, у которых этанол имеет значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{этанол}}$ меньше, чем -29‰ .

Используемые методы определения изотопного состава кислорода игристых вин (изотопного уравнивания и высокотемпературной конверсии), не смотря на различия в принципе определения, дали разные, но хорошо коррелирующие результаты. Метод изотопного

уравновешивания определяет только $\delta^{18}\text{O}$ воды, а метод высокотемпературной конверсии определяет суммарный показатель (воды, этанола, сахаров и других компонентов). Установлено, что более высокий показатель содержания тяжелого изотопа кислорода, полученный методом высокотемпературной конверсии, определен вкладом этанола.

Методом высокотемпературной конверсии установлено, что на значение изотопного состава водорода игристых вин $\delta^2\text{H}_{\text{общий}}$ существенное влияние оказывает содержание этанола. В отличие от влияния этанола на показатель кислорода, для водорода наблюдается тенденция уменьшения общего содержания тяжелого изотопа, чем ожидаемое значение для чистой деионизированной воды.

Показано на примере 24 образцов игристых вин из разных географических регионов, что показатели общего изотопного содержания кислорода и водорода игристых вин могут быть использованы на практике для установления происхождения винограда, дифференцирования северных сортов винограда от южных, а также выявления случаев внесения в вино экзогенной воды.

Список использованных источников

1. Контроль подлинности и качества винодельческой продукции. Методические аспекты исследования общих и специфичных показателей винограда Крыма / Н.С. Аникина [и др.] // Контроль качества продукции. — 2018. — №2. — С. 51–58.
2. *Оганесянц, Л. А.* Фальсификаты винодельческой продукции: методы выявления / Л.А. Оганесянц // Контроль качества продукции. — 2017. — №7. — С. 8–11.
3. Сравнительный анализ красного сухого вина методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-эмиссионной спектроскопии / А. Захарова [и др.] // Аналитика. — 2017. — №2 (33). — С. 86–96. DOI: 10.22184/2227-572X.2017.33.2.86.96.
4. Методология идентификации подлинности вин / Н.С. Аникина [и др.]; под ред. Н.С. Аникиной. — Симферополь: Диайпи, 2017. — 152 с.
5. Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин с использованием нейросетевых технологий / А. А. Халафян, З. А. Темердашев, А. А. Каунова [и др.] // Журнал аналитической химии. — 2019. — Том 74, №6. — С. 464–471. DOI: 10.1134/S0044450219060057.
6. *Семипятный, В. К.* Идентификация виноматериалов с защищенным наименованием места происхождения с применением кластерного анализа / В. К. Семипятный, С. А. Хуршудян, А. Г. Галстян // Вопросы питания. — 2020. — Т. 89, №5. — С. 119–126. DOI: 10.24411/0042-8833-2020-10072.
7. Перспективные расы дрожжей для молодых игристых вин с мускатным ароматом / И. П. Лутков [и др.] // Техника и технология пищевых производств. — 2021. — Т. 51, №2. — С. 312–322. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-2-312-322>.
8. *Жеди, А.* О технологии приготовления экспедиционных ликеров. Точка зрения французского энолога. / А. Жеди // Индустрия напитков. — 2014. — №2. — С. 32–36.
9. *Pepi, S.* Geochemical fingerprints of «Prosecco» wine based on major and trace elements / S. Pepi, C. Vaccaro // Environmental Geochemistry and Health. — 2018. — Vol. 40. — P. 833–847. DOI:10.1007/s10653/017/0029/0.
10. Использование современных инструментальных методов анализа с целью установления географического места происхождения винодельческой продукции / Л. А. Оганесянц [и др.] // Пиво и напитки. — 2019. — №4. — С. 59–64. DOI: 10.24411/2072-9650-2019-10002.
11. *Панасюк, А. Л.* Исследование изотопных характеристик кислорода водной компоненты винодельческой продукции / А.Л. Панасюк, Л.А. Оганесянц, Е.И. Кузьмина // Виноделие и виноградарство. — 2016. — №6. — С. 4–6.
12. Вариации отношений изотопов углерода этанола вин в зависимости от географического положения виноградников / Л.А. Оганесянц [и др.] // Магарач. Виноделие и виноградарство. — 2017. — №4. — С. 38–40.
13. Elemental profile and oxygen isotope ratio ($\delta^{18}\text{O}$) for verifying the geographical origin of Chinese wines / S. Fan, Q. Zhong, H. Gao, [et al.] // Journal of Food and Drug Analysis. — 2018. — Vol. 26, Iss. 3. — P. 1033–1044.
14. A.W. Hilkert, H. Avak. Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany. ^{18}O -Equilibration on Water, Fruit Juice and Wine Using Thermo Scientific GasBench II. Application note 30048.
15. O. Kracht, A. Hilkert, T. Racz-Fazakas. EA-IRMS: ^{13}C and Simultaneous ^{18}O and ^2H Isotope Analysis in Ethanol with Thermo Scientific Delta V Isotope Ratio Mass Spectrometers. Application note 30147.

16. *Иванищев, В. В.* Эволюционные аспекты с4-фотосинтеза / В.В. Иванищев // Известия ТулГУ. Естественные науки. — 2017. — Вып. 3 — С. 64–77.
17. Масс-спектрометрия GC-IRMS/SIRA стабильных изотопов углерода в летучих органических соединениях / А. Колеснов [и др.] // Аналитика. — 2018. — № 3 (40). — С.264–272.
18. Cabanero, A. I., San-Hipolito, M. Ruperez. Rapid Commun. MassSpectrom. 21, 3323–3328 (2007).
19. *Колеснов, А. Ю.* Хромато-масс-спектрометрия стабильных изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в винограде и винодельческой продукции Крыма / А. Ю. Колеснов, Н. К. Агафонова, М. А. Зенина. // Аналитика. — 2016. — №3 (28). — С.72–82.
20. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов спиртов и сахаров в винах и сулах : ГОСТ 32710-2014. — Введ. 01.01.2015. — М.: Стандартинформ, 2015. — 11с.

Информация об авторах

Почицкая Ирина Михайловна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник — руководитель научно-исследовательской группы Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: pochitskaja@yandex.ru

Росляков Юрий Федорович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры техники и технологии хлебопродуктов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет» (ул. Московская, 2, 350072, г. Краснодар, Российская Федерация).

E-mail: lizaveta_ros@mail.ru

Лобанов Владимир Григорьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой биорганической химии и технической микробиологии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» (Платановый бульвар, 8, 350089, г. Краснодар, Российская Федерация).

E-mail: lobanov@kubstu.ru

Рослик Валентина Лолиевна, заведующий лабораторией хроматографических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: valentina.roslik@mail.ru

Ядевич Виталий Станиславович, младший научный сотрудник лаборатории хроматографических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Pochitskaya Irina Mikhailovna, Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher — Head of the Research Group of the Republican Control and Testing Complex for the Quality and Safety of Food Products, RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Belarus).

E-mail: pochitskaja@yandex.ru

Roslyakov Yuri Fedorovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Technology and Bread Products of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Kuban State Technological University” (2 Moscow str., 350072, Krasnodar, Russian Federation).

E-mail: lizaveta_ros@mail.ru

Lobanov Vladimir Grigorievich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Bioorganic Chemistry and Technical Microbiology, “Kuban State Technological University” (8 Platanovy Boulevard, 350089, Krasnodar, Russian Federation).

E-mail: lobanov@kubstu.ru

Roslik Valentina Lolievna, Head of the Laboratory for Chromatographic Research, Republican Control and Testing Complex for Food Quality and Safety, RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Belarus).

E-mail: valentina.roslik@mail.ru

Yadevich Vitaly Stanislavovich, Junior Researcher, Laboratory for Chromatographic Research, Republican Control and Testing Complex for Food Quality and Safety, RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Belarus).