

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725>
УДК 543.51:663.3

Оригинальная статья
<http://fptt.ru>

Исследование отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола фруктовых вин

Л. А. Оганесянц^{ORCID}, А. Л. Панасюк^{ORCID}, Е. И. Кузьмина^{ORCID}, М. Ю. Ганин*^{ORCID}



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

Дата поступления в редакцию: 13.11.2020

Дата принятия в печать: 25.12.2020

*e-mail: labvin@yandex.ru



© Л. А. Оганесянц, А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина, М. Ю. Ганин, 2020

Аннотация.

Введение. Исследованы изотопные характеристики углерода этанола, содержащегося в винах, полученных из различных плодов и ягод. В работе для выявления фальсифицированных вин предложено использование показателей $\delta^{13}\text{C}$ ‰ изотопов углерода этанола, а также показателей $\delta^{18}\text{O}$ ‰ и δD ‰ изотопов кислорода и водорода этанола. Цель работы – исследование возможности использования дополнительных критериев, характеризующих подлинность столовых фруктовых вин, в качестве которых были выбраны отношения изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H , содержащихся в молекулах спиртов различного происхождения.

Объекты и методы исследования. Инструментальной базой, обеспечивающей получение характеристик изотопов элементов молекул этанола, служил масс-спектрометрический комплекс Delta V Advantage, обеспечивающий прецизионный анализ отношений распространенности $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H изотопов. В лабораторных условиях были приготовлены вина из шести видов плодов (яблоки, груши, вишня, черная смородина, слива и арония).

Результаты и их обсуждение. С целью установления изотопных характеристик смеси спиртов фруктовых вин, образующихся при совместном сбраживании фруктовых сахаров и внесенных сахаристых веществ, в суло или мезгу плодов добавляли три вида сырья – тростниковый сахар, свекловичный сахар и кукурузный глюкозно-фруктозный сироп. Замечены различия в изотопных характеристиках $\delta^{18}\text{O}$ этилового спирта, получаемого при сбраживании сахаров, содержащихся в плодовых соках, и смеси этиловых спиртов, образующихся при сбраживании фруктовых сахаров совместно со свекловичным, кукурузным или тростниковым сахарами.

Выводы. Использование показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰ при анализе столовых фруктовых вин недостаточно для выявления наличия в них внесенного зернового спирта. Перспективно определение изотопных характеристик всех атомов, содержащихся в молекуле этанола, а именно углерода, кислорода и водорода. Внесение сахаристых веществ перед или в процессе брожения фруктовых соков для обеспечения требуемого наброда спирта снижает числовое значение показателя $\delta^{18}\text{O}$ ‰ этанола. Показатель δD ‰ в определенных случаях может служить дополнительным критерием, позволяющим выявить нарушение технологического процесса производства столовых фруктовых вин.

Ключевые слова. Спирт, фруктовые вина, изотопы, углерод, кислород, водород, масс-спектрометрия, фальсификация, ферментация

Для цитирования: Исследование отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола фруктовых вин / Л. А. Оганесянц, А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2020. – Т. 50, № 4. – С. 717–725. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725>.

Original article

Available online at <http://fptt.ru/eng>

Isotopes of Carbon, Oxygen, and Hydrogen Ethanol in Fruit Wines

Lev A. Oganesyants^{ORCID}, Alexander L. Panasyuk^{ORCID},
Elena I. Kuzmina^{ORCID}, Mikhail Yu. Ganin*^{ORCID}

Received: November 13, 2020
Accepted: December 25, 2020

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

*e-mail: labvin@yandex.ru



© L.A. Oganesyants, A.L. Panasyuk, E.I. Kuzmina, M.Yu. Ganin, 2020

Abstract.

Introduction. Like any other food product, alcoholic drinks are subject to falsification. The present research featured various methods of analysis that can be applied to control the quality and authenticity of wine production. In case of doubt, experts apply national and interstate standards, the most informative of which are based on the isotopic mass spectrometry principle. Fruit winemaking relies on beet or cane sugar. Researchers have to develop a method to identify the difference between conditionally exogenous alcohols, which are formed during fermentation, and real exogenous alcohols, introduced in the form of rectified ethyl alcohol of grain origin. In order to identify non-grape alcohol, experts measure the ratio of ethanol carbon isotopes in the wine. However, $\delta^{13}\text{C}\%$ alone is not sufficient to analyze fruit wines and other alcohol drinks. Ratios of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopes can become an extra criterion to test the authenticity of fruit table wines.

Study objects and methods. The mass spectrometric complex Delta V Advantage Thermo Fisher Scientific (USA) provided a precise analysis of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H isotopes. Wine samples were prepared in laboratory conditions from six types of fruits: apples, pears, cherries, black currants, plums, and chokeberries. Apple wine was obtained from fermented wort; other samples were fermented from pulp. Fermentation temperature was $20 \pm 2^\circ\text{C}$, while the yeast race was represented by Vishnyovaya 33.

Results and discussion. In fruit wine production, grain ethanol is the most popular falsification tool: it increases alcohol content instead of sugar, and sometimes even without fermentation process. In this regard, the research focused on carbon, oxygen, and grain alcohols hydrogen isotope characteristics, as well as fruit wines, obtained as a result of technology violation. The fruit wine alcohol mixes developed from joint fermentation of fruit sugars and introduced sugary substances. Cane sugar, beet sugar, and corn glucose and fructose syrup were added to the wort or pulp to establish the isotopic characteristics of the mix. The rate of exogenous alcohol production was 5% by volume.

Conclusion. The analysis of $\delta^{13}\text{C}\%$ indicator failed to detect introduced grain alcohol. The analysis of isotopes of all atoms in the ethanol molecule, namely carbon, oxygen, and hydrogen, proved to be much more effective. The introduction of sugary substances prior to or during fruit juice fermentation provided the required alcohol content. It also reduced the numerical value of $\delta^{18}\text{O}\%$ of ethanol, which makes it significantly different from that of fortified fruit wines obtained by introducing grain alcohol into fermented fruit juice. Thus, the $\delta\text{D}\%$ indicator can serve as an additional criterion in order to identify possible violations of technological process of fruit table wines production.

Keywords. Alcohol, fruit wines, isotopes, carbon, oxygen, hydrogen, mass spectrometry, adulteration, fermentation

For citation: Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Ganin MYu. Isotopes of Carbon, Oxygen, and Hydrogen Ethanol in Fruit Wines. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):717–725. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725>.

Введение

В настоящее время в мире производится широкий ассортимент алкогольных напитков на виноградном и плодовом сырье. Основные виды винодельческой продукции из винограда составляют вина, ликерные вина, игристые вина, винные напитки и спиртные напитки крепостью выше 37,5 %: виноградные водки, бренди и др. Значительное место в ассортименте продукции занимают алкогольные напитки из плодов и ягод. К ним относятся столовые фруктовые вина, крепленые вина, сидры, пуаре, а также фруктовые водки и фруктовые бренди.

Как и любой другой пищевой продукт, все эти напитки подвержены фальсификации. Для контроля за качеством и подлинностью винодельческой продукции используются различные методы анализа [1–10]. Нормируемые показатели определяются в каждой партии продукции. Эти величины устанавливаются в национальных и межгосударственных стандартах вида «общие технические условия» стран-членов Евразийского экономического союза. Однако выполнение требований стандартов данного вида обеспечивают лишь подтверждение отношения продукта к определенному виду, характеризуют его товарные свойства и не могут гарантировать его подлинность.

В случае возникновения сомнений у эксперта он вправе применять национальные и межгосударственные стандарты вида «идентификация».

Наиболее информативными среди них являются разработанные в последние годы стандарты, основанные на применении инструментальных методов анализа. К ним относятся методы, в основу которых заложен принцип изотопной масс-спектрометрии^{1,2,3,4,5}.

Высокую эффективность этот метод проявил при определении подлинности виноградных вин [11–17]. Известно, что наиболее распространенным способом фальсификации данного вида продукции является внесение спиртов не виноградного происхождения

¹ ГОСТ 32710-2014. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сулах. – М. : Стандартинформ, 2014. – 11 с.

² ГОСТ Р 55460-2013. Продукция алкогольная. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения. – М. : Стандартинформ, 2014. – 11 с.

³ ГОСТ Р 55460-2013. Продукция алкогольная. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения. – М. : Стандартинформ, 2014. – 11 с.

⁴ ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – М. : Стандартинформ, 2014. – 32 с.

⁵ ГОСТ 32713-2014. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Ферментативный метод определения массовой концентрации D-яблочной кислоты. – М. : Стандартинформ, 2015. – 11 с.

для обеспечения кондиций по этому показателю после разбавления вина водой.

Также практикуется внесение в разбавленное виноградное сусло тростникового и свекловичного сахаров, а также кукурузного глюкозно-фруктозного сиропа с последующим сбраживанием для получения необходимой концентрации спирта. В вине после данных операций появляются экзогенные спирты, что запрещено законодательством. Их наличие можно обнаружить с помощью метода изотопной масс-спектрометрии.

Гораздо сложнее решить задачу, связанную с контролем производства столовых фруктовых вин. Из-за высокой кислотности большинства плодов и ягод их соки перед сбраживанием необходимо разбавлять водой. Поскольку при разбавлении концентрация сахаров в плодном сусле снижается, то для достижения требуемого содержания спирта необходимо внесение в бродящую среду сахаросодержащих веществ. В соответствии с действующими стандартами в плодном виноделии разрешено использование свекловичного или тростникового сахара. Поэтому основной проблемой, стоящей перед исследователями, является разработка способа, выявляющего отличие условно экзогенных спиртов, которые образуются при брожении указанных продуктов, от истинно экзогенных спиртов, вносимых извне в виде ректифицированного этилового спирта из зернового сырья.

Р. Winterova и др. с использованием метода изотопной масс-спектрометрии были определены изотопные характеристики этанола в фруктовых бренди (водках), изготовленных из груш, яблок, черешни, вишни, сливы и абрикоса. Они сравнивались с изотопными характеристиками напитков, полученных из сахарной свеклы, кукурузы, сахарного тростника, зерна, картофеля и синтетического спирта [17]. В работе показано, что изотопные характеристики (D/H) I дистиллятов, полученных из сахарного тростника, кукурузы и из синтетического сырья, значительно выше, чем соответствующие изотопные характеристики фруктовых дистиллятов. С другой стороны, дистилляты, полученные из сахарной свеклы, имели изотопные характеристики (D/H) I ниже, чем фруктовые дистилляты. Установлено, что дистилляты из сахарного тростника и кукурузы имели величину $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ от -13 до -11 ‰. Это значительно ниже, чем во фруктовых дистиллятах. По результатам исследований авторами сделан вывод о том, что отличить фруктовые спирты с использованием изотопных характеристик достаточно сложно из-за наложения показателя $\delta^{13}\text{C}$ в рамках одного числового диапазона для спиртов из различных фруктов. С другой стороны, изотопные параметры позволяют отличить истинно фруктовые спиртные напитки от напитков, содержащих спирты не фруктового происхождения (например, свекловичный, тростниковый или кукурузный).

Для выявления в винодельческой продукции спиртов не виноградного происхождения, получаемых из растительного сырья, достаточно измерения отношения только изотопов углерода этанола, содержащегося в напитке. Это связано с тем, что в большинстве случаев показатель $\delta^{13}\text{C}$ ‰, характеризующий отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в молекуле спирта, имеет минимальные числовые значения среди спиртов растительного происхождения, входящие в диапазон от -26 до -29 ‰. Зерновые спирты имеют значения данного показателя от -24 до -26 ‰, кукурузный спирт от -12 до -14 ‰, а тростниковый от -10 до -12 ‰. Исключение составляет лишь этанол, полученный из сахарной свеклы, значение показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰ которого совпадает с величинами, характерными для виноградного спирта сусла [15, 18]. Для его выявления используют метод ЯМР, основанный на различиях перераспределения в молекуле образовавшегося в результате брожения этанола атомов дейтерия, содержащегося в сахарах и в воде виноградного сусла [19, 20].

Что касается фруктовых вин и спиртных напитков, то здесь определение одного показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰ является недостаточным. Во-первых, данный показатель для различных фруктов колеблется в заметных пределах и в большинстве случаев совпадает по величинам с зерновым спиртом, использование которого в производстве столовых фруктовых вин и сидров запрещено. Кроме того, во фруктовых винах присутствуют условно экзогенные спирты, образующиеся при сбраживании внесенного до или в процессе брожения свекловичного или тростникового сахара.

Цель работы – исследование возможности использования дополнительных критериев, характеризующих подлинность столовых фруктовых вин, в качестве которых были выбраны отношения изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H, содержащихся в молекулах спиртов различного происхождения.

Объекты и методы исследования

В работе использовали масс-спектрометр «IRMS» с элементным анализатором «Delta V Advantage» фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США) с техническими характеристиками: диапазон массовых чисел а.е.м., не уже чем – 1–70; чувствительность (молекул/ион) не более – 1200.

Измерение изотопных характеристик углерода проводили относительно международного образца сравнения VPDB. В качестве международного стандарта принят эталон PDB, представляющий собой изотопный состав углерода карбоната кальция окаменелости *Belemnite* *Americana* позднемелового периода из формации PDB (Южная Каролина, США). Международный стандарт PDB характеризуется однородным изотопным составом. В настоящее время в качестве международного стандарта применяют венский эквивалент PDB – VPDB.

Измерение изотопных характеристик кислорода и водорода проводили относительно международного образца сравнения VSMOW2. VSMOW2 – Венский международный стандарт изотопного состава среднеокеанической воды 2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2).

Полученные отношения изотопов углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) и водорода (D/H) определяли в ‰ при помощи программного обеспечения масс-спектрометра.

Предварительные исследования отношений изотопов углерода в этаноле, полученном при сбраживании фруктовых соков или мезги без добавления сахаристых веществ, показали, что для каждого плода или ягоды значение показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰ находилось в довольно узком интервале. Черная смородина от $-25,69$ до $-26,48$ ‰; вишня от $-25,52$ до $-26,89$ ‰; арония (черноплодная рябина) от $-25,75$ до $-26,39$ ‰; груша от $-26,98$ до $-27,10$ ‰; слива от $-24,84$ до $-26,65$ ‰; яблоки от $-25,99$ до $-28,59$ ‰. Это, с одной стороны, не позволяет идентифицировать конкретный вид плода по изотопам углерода, хотя такая задача и не стояла. С другой стороны, можно утверждать, что все фруктовые спирты можно объединить, с точки зрения проводимых исследований, под единым понятием «фруктовый этанол». Данный компонент имеет значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰, находящиеся в интервале от $-24,84$ до $-28,6$ ‰. По этому показателю

фруктовый этанол заметно отличается от величин, характерных для тростникового и кукурузного этанола, но в большинстве случаев совпадает со значениями, характерными для зернового и свекловичного спиртов.

Дальнейшие исследования, включающие в себя изучение изотопных характеристик элементов этанола (углерод, кислород и водород), проводили на винах, полученных путем подсахаривания фруктового суслу или мезги сахаристыми веществами различной природы.

В лабораторных условиях были приготовлены вина из шести видов плодов (яблоки, груши, вишня, черная смородина, слива и арония). Для получения яблочного вина проводили брожение суслу. Остальное сырье сбраживали на мезге. Брожение проводили при температуре 20 ± 2 °C на расе дрожжей «Вишневая 33».

Результаты и их обсуждение

С целью установления изотопных характеристик смеси спиртов фруктовых вин, образующихся при совместном сбраживании фруктовых сахаров и внесенных сахаристых веществ, в суслу или мезгу плодов добавляли три вида сырья – тростниковый сахар, свекловичный сахар и кукурузный глюкозно-фруктозный сироп. Сахаристые вещества вносили из расчета получения наброда экзогенного спирта 5 ‰. В качестве контроля использовали фруктовые

Таблица 1. Изотопные характеристики смеси спиртов фруктовых вин, полученных с использованием сахаристых веществ

Table 1. Isotopic profile of the fruit wine alcohol mix obtained using sugar substances

Наименование образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰
Яблочный виноматериал (контроль)	-26,54	8,34	-235,85
Яблочный (брожение с тростниковым сахаром)	-22,62	3,28	-229,59
Яблочный (брожение со свекловичным сахаром)	-27,45	3,34	-215,56
Яблочный (брожение с кукурузным сахаром)	-23,40	4,21	-211,03
Грушевый виноматериал (контроль)	-28,02	11,46	-219,48
Грушевый (брожение с тростниковым сахаром)	-21,16	4,00	-208,15
Грушевый (брожение со свекловичным сахаром)	-27,54	4,33	-230,68
Грушевый (брожение с кукурузным сахаром)	-21,38	4,42	-216,81
Вишневый виноматериал (контроль)	-26,72	11,01	-213,19
Вишневый (брожение с тростниковым сахаром)	-20,08	4,87	-199,33
Вишневый (брожение со свекловичным сахаром)	-27,27	5,01	-218,08
Вишневый (брожение с кукурузным сахаром)	-23,89	4,21	-218,14
Смородиновый виноматериал (контроль)	-26,26	12,02	-232,34
Смородиновый (брожение с тростниковым сахаром)	-18,95	5,55	-216,03
Смородиновый (брожение со свекловичным сахаром)	-26,68	4,67	-212,20
Смородиновый (брожение с кукурузным сахаром)	-17,87	5,86	-202,51
Черноплоднорябиновый виноматериал (контроль)	-25,94	5,38	-239,46
Черноплоднорябиновый (брожение с тростниковым сахаром)	-16,05	3,41	-204,75
Черноплоднорябиновый (брожение со свекловичным сахаром)	-25,47	2,58	-227,02
Черноплоднорябиновый (брожение с кукурузным сахаром)	-20,24	3,52	-241,73
Сливовый виноматериал (контроль)	-26,44	6,92	-214,74
Сливовый (брожение с тростниковым сахаром)	-17,67	3,17	-207,22
Сливовый (брожение со свекловичным сахаром)	-26,44	3,76	-214,27
Сливовый (брожение с кукурузным сахаром)	-17,58	4,28	-212,04

Таблица 2. Изотопные характеристики углерода, кислорода и водорода этанола из зернового сырья

Table 2. Isotopic characteristics of carbon, oxygen, and hydrogen of ethanol obtained from grain raw materials

Наименование образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰
Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья (пшеница)	-25,50	12,31	-253,5
Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья (рожь)	-24,80	13,57	-265,5
Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья (пшеница)	-27,07	11,53	-230,9
Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья (ячмень)	-26,75	12,87	-243,0

виноматериалы, приготовленные без добавления сахаристых веществ. Результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, при получении фруктовых виноматериалов с использованием сахаристых веществ различного происхождения происходит изменение изотопных характеристик биофильных элементов. Как и предполагалось, при добавлении в сусло или мезгу сахаров, произведенных из С-4 типа растений (сахарный тростник, кукуруза), происходит заметное изменение изотопных характеристик углерода этанола в сторону увеличения доли «тяжелого» изотопа ^{13}C .

Использование в процессе брожения свекловичного сахара вносит незначительные изменения в изотопные характеристики углерода этанола, по сравнению с контрольными образцами, которые практически не выходят за граничные величины показателей, характерных для фруктовых спиртов.

В то же время величины показателя $\delta^{18}\text{O}$ претерпевают характерные изменения при брожении с внесением экзогенных сахаров. Во всех опытных образцах, независимо от вида сырья, уменьшается доля «тяжелого» изотопа ^{18}O . В некоторых образцах числовое значение данного показателя уменьшается больше, чем в 2 раза.

Отмеченные различия в изотопных характеристиках $\delta^{18}\text{O}$ этилового спирта, получаемого при сбраживании сахаров, содержащихся в плодовых соках, и смеси этиловых спиртов, образующихся при сбраживании фруктовых сахаров совместно со свекловичным, кукурузным или тростниковым сахарами, могут выявить внесение сахаров в процессе производства винопродукции. Это особенно актуально в настоящее время, когда ведущие предприятия расширяют производство «традиционных сидров». Их технология, в отличие от обычных сидров, не позволяет использовать каких-либо сахаросодержащих веществ, кроме свежего яблочного сока. Следует отметить, что использование кукурузного глюкозно-фруктозного сиропа не предусмотрено как при производстве фруктовых вин, так и для всех видов сидров и пуаре (грушевого сидра).

Что касается изотопных характеристик водорода, то здесь не выявлено их устойчивой зависимости от природы вносимых сахаристых веществ. В яблочных и смородиновых виноматериалах, полученных брожением с добавлением сахаристых веществ,

увеличилась доля дейтерия в молекулах спиртов. В виноматериалах из других плодов и ягод какой-либо тенденции не выявлено.

При производстве фруктовых вин часто встречающийся вид фальсификации – добывание зернового этанола. Его используют для повышения содержания спирта взамен внесения сахаров, а иногда и без проведения процесса брожения.

В связи с этим были проведены исследования по изучению изотопных характеристик углерода, кислорода и водорода зерновых спиртов, а также фруктовых вин, полученных с нарушением технологии.

С этой же целью в лабораторных условиях были приготовлены образцы виноматериалов, полученные брожением свежих фруктовых соков, в которые затем добавляли зерновые спирты из расчета увеличения крепости напитка на 5 ‰.

Результаты анализа образцов зерновых спиртов приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, изотопные характеристики этанола зерновых спиртов имеют значения, типичные для углеводов растений С3-типа фотосинтеза, к которым относятся пшеница, рожь и ячмень, и входят в диапазон от -27,07 до -24,80 ‰. В данный диапазон укладываются и все виды фруктовых спиртов. В связи с этим показатель $\delta^{13}\text{C}$ ‰ является малоинформативным для установления присутствия внесенных зерновых спиртов во фруктовые вина.

Анализ отношения стабильных изотопов кислорода зернового этанола показал, что значения показателя $\delta^{18}\text{O}$ ‰ для данных продуктов находятся в довольно узком диапазоне, который составил от -11,53 до -13,57 ‰. В этот интервал входят только некоторые фруктовые спирты, в частности грушевый и вишневый.

Однако фруктовые вина должны содержать спирт в объеме от 8 до 15 %. Их можно приготовить, добавляя во фруктовый сок перед или во время брожения свекловичный или тростниковый сахара. Они снижают числовое значение показателя $\delta^{18}\text{O}$ ‰ в готовом продукте. Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что по результатам экспериментов отношение изотопов кислорода в этаноле, образующемся при совместном сбраживании фруктовых, свекловичных и тростниковых сахаров, находилось в интервале от -3,17 до -5,86 ‰. Эти данные существенно отличаются от величин, приведенных для зерновых спиртов. Это может

Таблица 3. Значения показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰ этиловых спиртов в образцах фруктовых виноматериалов, полученных с использованием различных технологических приемов

Table 3. Values of $\delta^{13}\text{C}$ ‰ index of ethyl alcohols in samples of fruit wine materials obtained using various technological methods

Наименование образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰				
	контроль	брожение с тростниковым сахаром	брожение со свекловичным сахаром	брожение с кукурузным сахаром	добавление зернового спирта
Яблоки	-26,54	-22,62	-27,45	-23,40	-26,54
Груши	-28,02	-21,16	-27,54	-21,38	-26,91
Черная смородина	-26,26	-18,95	-26,68	-17,87	-25,58
Вишня	-26,72	-20,08	-27,27	-23,89	-26,78
Черноплодная рябина	-25,94	-16,05	-25,47	-20,24	-24,69
Слива	-26,44	-17,67	-26,44	-17,58	-26,49

Таблица 4. Значения показателя $\delta^{18}\text{O}$ ‰ этиловых спиртов в образцах фруктовых виноматериалов, полученных с использованием различных технологических приемов

Table 4. Values of $\delta^{18}\text{O}$ ‰ index of ethyl alcohols in samples of fruit wine materials obtained using various technological methods

Наименование образца	$\delta^{18}\text{O}$, ‰				
	контроль	брожение с тростниковым сахаром	брожение со свекловичным сахаром	брожение с кукурузным сахаром	добавление зернового спирта
Яблоки	8,34	3,28	3,34	4,21	11,45
Груши	11,46	4,00	4,33	4,42	13,13
Черная смородина	12,02	5,55	4,67	5,86	12,50
Вишня	11,01	4,87	5,01	4,21	12,25
Черноплодная рябина	5,38	3,41	2,58	3,52	11,31
Слива	6,92	3,17	3,76	4,28	11,35

Таблица 5. Значения показателя δD ‰ этиловых спиртов в образцах фруктовых виноматериалов, полученных с использованием различных технологических приемов

Table 5. Values of δD ‰ of ethyl alcohols in samples of fruit wine materials obtained using various technological methods

Наименование образца	δD , ‰				
	контроль	брожение с тростниковым сахаром	брожение со свекловичным сахаром	брожение с кукурузным сахаром	добавление зернового спирта
Яблоки	-235,85	-229,59	-215,56	-211,03	-232,49
Груши	-219,48	-208,15	-230,68	-216,81	-225,27
Черная смородина	-232,34	-216,03	-212,20	-202,51	-221,92
Вишня	-213,19	-199,33	-218,08	-218,14	-231,16
Черноплодная рябина	-239,46	-204,75	-227,02	-241,73	-241,77
Слива	-214,74	-207,22	-214,27	-212,04	-224,24

стать одним из критериев, позволяющим выявлять в столовых фруктовых винах наличие зерновых спиртов.

Что касается отношения изотопов водорода зернового этанола, то интервал значений показателя δD ‰ от -265,5 до -230,9 ‰ частично совпадает с величинами, характерными для фруктовых спиртов. При сбраживании свежих фруктовых соков без внесения сахаристых веществ объемная доля образующегося этанола незначительна и составляет 3–5 %. Это связано с относительно невысоким

содержанием нативных сахаров в плодах и ягодах (6–10 %), а также с необходимостью разбавления водой высококислотных соков (смородина, клюква). Поэтому внесение в сброженный фруктовый виноматериал зернового спирта в объеме 5% заметно сдвигает изотопные показатели в сторону диапазонов, характерных для экзогенного этанола (табл. 3–5).

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– использование показателя $\delta^{13}\text{C}$ ‰ при анализе столовых фруктовых вин недостаточно для выявления наличия в них внесенного зернового спирта. Перспективно определение изотопных характеристик всех атомов, содержащихся в молекуле этанола, а именно углерода, кислорода и водорода;

– внесение сахаристых веществ перед или в процессе брожения фруктовых соков для обеспечения требуемого наброда спирта снижает числовое значение показателя $\delta^{18}\text{O}$ ‰ этанола. Это делает его отличным от аналогичного показателя крепленых фруктовых вин, полученных путем внесения зернового спирта в сброженный фруктовый сок;

– показатель δD ‰ в определенных случаях может служить дополнительным критерием, позволяющим выявить нарушение технологического процесса производства столовых фруктовых вин.

Критерии авторства

Л. А. Оганесянц – постановка и научное

руководство исследованиями. А. Л. Панасюк и Е. И. Кузьмина – обзор литературы, подготовка образцов к анализам, обработка результатов экспериментальных исследований. М. Ю. Ганин – анализ образцов на изотопном масс-спектрометре.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

L.A. Oganesyants organized and supervised the research. A.L. Panasyuk and E.I. Kuzmina reviewed scientific publications, prepared samples, and processed the experimental research results. M.Yu. Ganin performed the isotope mass spectrometer analysis.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Список литературы

1. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю. Ф. Якуба, А. А. Каунова, З. А. Темердашев [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 344–372.
2. Optimization and validation of a new capillary electrophoresis method with conductivity detection for determination of small anions in red wines / Z. Lelova, V. Ivanova-Petropulos, M. Masár [et al.] // *Food Analytical Methods*. – 2018. – Vol. 11, № 5. – P. 1457–1466. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1117-6>.
3. HPLC-DAD methodology for the quantification of organic acids, furans and polyphenols by direct injection of wine samples / V. Pereira, J. S. Câmara, J. Cacho [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2010. – Vol. 33, № 9. – P. 1204–1215. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900784>.
4. Regmi, U. Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques / U. Regmi, M. Palma, C. G. Barroso // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 732. – P. 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.009>.
5. Baffi, C. Food traceability using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio mass spectrometry / C. Baffi, P. R. Trincherini // *European Food Research and Technology*. – 2016. – Vol. 242, № 9. – P. 1411–1439. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2712-2>.
6. Quantitation of organic acids in wine and grapes by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry / F. L. N. Silva, E. M. Schmidt, C. L. Messias [et al.] // *Analytical Methods*. – 2015. – Vol. 7, № 1. – P. 53–62. <https://doi.org/10.1039/c4ay00114a>.
7. Jacobson, D. Untangling the chemistry of port wine aging with the use of GC-FID, multivariate statistics, and network reconstruction / D. Jacobson, A. R. Monforte, A. C. S. Ferreira // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 61, № 10. – P. 2513–2521. <https://doi.org/10.1021/jf3046544>.
8. Quantitative analysis by GC-MS/MS of 18 aroma compounds related to oxidative off-flavor in wines / C. M. Mayr, D. L. Capone, K. H. Pardon [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 63, № 13. – P. 3394–3401. <https://doi.org/10.1021/jf505803u>.
9. Cunha, S. C. Gas chromatography-mass spectrometry assessment of amines in port wine and grape juice after fast chloroformate extraction/derivatization / S. C. Cunha, M. A. Faria, J. O. Fernandes // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 59, № 16. – P. 8742–8753. <https://doi.org/10.1021/jf201379x>.
10. Математическое моделирование зависимостей качества столовых вин от физико-химических показателей / Е. В. Кушнерева, Т. И. Гугучкина, М. И. Панкин [и др.] // *Виноделие и виноградарство*. – 2011. – № 4. – С. 18–21.
11. Control of wine vinegar authenticity through $\delta^{18}\text{O}$ analysis / F. Camin, L. Bontempo, M. Perini [et al.] // *Food Control*. – 2013. – Vol. 29, № 1. – P. 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.05.055>.
12. Spangenberg, J. E. Carbon isotope compositions of whole wine, wine solid residue, and wine ethanol, determined by EA/IRMS and GC/C/IRMS, can record the vine water status – a comparative reappraisal / J. E. Spangenberg, V. Zufferey // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 411, № 10. – P. 2031–2043. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01625-4>.
13. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on isotope values / S. V. Dutra, L. Adami, A. R. Marcon [et al.] // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 141, № 3. – P. 2148–2153. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.106>.

14. Cheng, J. Several mineral elements discriminate the origin of wines from three districts in China / J. Cheng, Y. Zhai, D. K. Taylor [et al.] // *International Journal of Food Properties*. – 2015. – Vol. 18, № 7. – P. 1460–1470. <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.903415>.
15. Determination of the carbon isotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in ethanol of fruit wines in order to define identification characteristics / L. A. Oganesyants, A. L. Panasyuk, E. I. Kuzmina [et al.] // *Foods and Raw Materials*. – 2016. – Vol. 4, № 1. – P. 141–147. <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-141-147>.
16. Christoph, N. 25 Years authentication of wine with stable isotope analysis in the European Union – Review and outlook / N. Christoph, A. Hermann, H. Wachter // *BIO Web of Conferences*. – 2015. – Vol. 5. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20150502020>.
17. Assessment of the authenticity of fruit spirits by gas chromatography and stable isotope ratio analyses / R. Winterová, R. Mikulíková, J. Mazáč [et al.] // *Czech Journal of Food Sciences*. – 2008. – Vol. 26, № 5. – P. 368–375. <https://doi.org/10.17221/1610-cjfs>.
18. Изотопные характеристики этанола вин из российского винограда / Л. А. Оганесянц, А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина [и др.] // *Виноделие и виноградарство*. – 2015. – № 4. – С. 8–13.
19. Obnaruzhenie obogashcheniya susla, kontsentririvannogo susla, vinogradnogo sakhara i vin s primeneniem yadernogo magnitnogo rezonansa deyteriya (RMN-FINS) [Detection of enrichment of musts, concentrated musts, grape sugar and wines by application of deuterium nuclear magnetic resonance (RMN-FINS)] // *Sbornik mezhdunarodnykh metodov analiza vin i susla* [Collection of international methods for the analysis of wines and must]. – 2017. (In French).
20. Opredelenie raspredeleniya deyteriya v ehtanole v spirtnykh napitkakh vinodel'cheskogo proiskhozhdeniya s pomoshch'yu yadernogo magnitnogo rezonansa deyteriya [Determination of the distribution of deuterium in ethanol in spirit drinks of vitivinicultural origin by application of nuclear magnetic resonance of deuterium] // *Sbornik mezhdunarodnykh metodov analiza vin i susla* [Collection of international methods for the analysis of wines and must]. – 2017. (In French).

References

1. Yakuba YuF, Kaunova AA, Temerdashev ZA, Titarenko VO, Halafjan AA. Grape wines, problems of their quality and regional origin evaluation. *Analytics and Control*. 2014;18(4):344–372. (In Russ.).
2. Lelova Z, Ivanova-Petropulos V, Masár M, Lisjak K, Bodor R. Optimization and validation of a new capillary electrophoresis method with conductivity detection for determination of small anions in red wines. *Food Analytical Methods*. 2018;11(5):1457–1466. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1117-6>.
3. Pereira V, Câmara JS, Cacho J, Marques JC. HPLC-DAD methodology for the quantification of organic acids, furans and polyphenols by direct injection of wine samples. *Journal of Separation Science*. 2010;33(9):1204–1215. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900784>.
4. Regmi U, Palma M, Barroso CG. Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta*. 2012;732:137–144. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.009>.
5. Baffi C, Trincherini PR. Food traceability using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio mass spectrometry. *European Food Research and Technology*. 2016;242(9):1411–1439. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2712-2>.
6. Silva FLN, Schmidt EM, Messias CL, Eberlin MN, Sawaya ACHF. Quantitation of organic acids in wine and grapes by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical Methods*. 2015;7(1):53–62. <https://doi.org/10.1039/c4ay00114a>.
7. Jacobson D, Monforte AR, Ferreira ACS. Untangling the chemistry of port wine aging with the use of GC-FID, multivariate statistics, and network reconstruction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013;61(10):2513–2521. <https://doi.org/10.1021/jf3046544>.
8. Mayr CM, Capone DL, Pardon KH, Black CA, Pomeroy D, Francis IL. Quantitative analysis by GC-MS/MS of 18 aroma compounds related to oxidative off-flavor in wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2015;63(13):3394–3401. <https://doi.org/10.1021/jf505803u>.
9. Cunha SC, Faria MA, Fernandes JO. Gas chromatography-mass spectrometry assessment of amines in port wine and grape juice after fast chloroformate extraction/derivatization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2011;59(16):8742–8753. <https://doi.org/10.1021/jf201379x>.
10. Kushnereva EV, Guguchkina TI, Pankin MI, Lopatina LM. Mathematical modeling of dependences of quality of table wines from physical and chemical indicators. *Winemaking and Viticulture*. 2011;(4):18–21. (In Russ.).
11. Camin F, Bontempo L, Perini M, Tonon A, Breas O, Guillou C, et al. *Food Control*. 2013;29(1):107–111. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.05.055>.
12. Spangenberg JE, Zufferey V. Carbon isotope compositions of whole wine, wine solid residue, and wine ethanol, determined by EA/IRMS and GC/C/IRMS, can record the vine water status – a comparative reappraisal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2019;411(10):2031–2043. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01625-4>.
13. Dutra SV, Adami L, Marcon AR, Carnieli GJ, Roani CA, Spinelli FR, et al. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on isotope values. *Food Chemistry*. 2013;141(3):2148–2153. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.106>.

14. Cheng J, Zhai Y, Taylor DK. Several mineral elements discriminate the origin of wines from three districts in China. *International Journal of Food Properties*. 2015;18(7):1460–1470. <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.903415>.

15. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Kharlamova LN. Determination of the carbon isotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in ethanol of fruit wines in order to define identification characteristics. *Foods and Raw Materials*. 2016;4(1):141–147. <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-141-147>.

16. Christoph N, Hermann A, Wachter H. 25 Years authentication of wine with stable isotope analysis in the European Union – Review and outlook. *BIO Web of Conferences*. 2015;5. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20150502020>.

17. Winterová R, Mikulíková R, Mazáč J, Havelec P. Assessment of the authenticity of fruit spirits by gas chromatography and stable isotope ratio analyses. *Czech Journal of Food Sciences*. 2008;26(5):368–375. <https://doi.org/10.17221/1610-cjfs>.

18. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Zyakun AM. Isotopic features of ethanol of the Russian grape wine. *Winemaking and Viticulture*. 2015;(4):8–13. (In Russ.).

19. Obnaruzhenie obogashcheniya susla, kontsentririvannogo susla, vinogradnogo sakhara i vin s primeneniem yadernogo magnitnogo rezonansa deyeriya (RMN-FINS) [Detection of enrichment of musts, concentrated musts, grape sugar and wines by application of deuterium nuclear magnetic resonance (RMN-FINS)]. *Sbornik mezhdunarodnykh metodov analiza vin i susla* [Collection of international methods for the analysis of wines and must]. 2017. (In French).

20. Opredelenie raspredeleniya deyeriya v ehtanole v spirtnykh napitkakh vinodel'cheskogo proiskhozhdeniya s pomoshch'yu yadernogo magnitnogo rezonansa deyeriya [Determination of the distribution of deuterium in ethanol in spirit drinks of vitivinicultural origin by application of nuclear magnetic resonance of deuterium]. *Sbornik mezhdunarodnykh metodov analiza vin i susla* [Collection of international methods for the analysis of wines and must]. 2017. (In French).

Сведения об авторах

Оганесянц Лев Арсенович

д-р техн. наук, профессор, академик РАН, научный руководитель, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, 119021, Россия, г. Москва, ул. Россолимо, 7, тел.: +7 (499) 246-67-69, e-mail: vniipbivp@fncps.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8195-4292>

Панасюк Александр Львович

д-р техн. наук, профессор, заместитель директора по научной работе, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, 119021, Россия, г. Москва, ул. Россолимо, 7, тел.: +7 (499) 246-76-38, e-mail: alpanasyuk@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5502-7951>

Кузьмина Елена Ивановна

канд. техн. наук, заведующая лабораторией технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, 119021, Россия, г. Москва, ул. Россолимо, 7, тел.: +7 (499) 246-76-38, e-mail: labvin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7623-440X>

Ганин Михаил Юрьевич

младший научный сотрудник лаборатории технологии виноградных и плодовых вин, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, 119021, Россия, г. Москва, ул. Россолимо, 7, тел.: +7 (499) 246-76-38, e-mail: labvin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0518-1181>

Information about the authors

Lev A. Oganesyants

Dr.Sci.(Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences, Scientific Director, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry – branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, 7, Rossolimo Str., Moscow, 119021, Russia, phone: +7 (499) 246-67-69, e-mail: vniipbivp@fncps.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8195-4292>

Alexander L. Panasyuk

Dr.Sci.(Eng.), Professor, Deputy Director for Research, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry – branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, 7, Rossolimo Str., Moscow, 119021, Russia, phone: +7 (499) 246-76-38, e-mail: alpanasyuk@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5502-7951>

Elena I. Kuzmina

Cand.Sci.(Eng.), Head of the Laboratory of Grape and Fruit Wine Technology, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry – branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, 7, Rossolimo Str., Moscow, 119021, Russia, phone: +7 (499) 246-76-38, e-mail: labvin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7623-440X>

Mikhail Yu. Ganin

Junior Researcher of the Laboratory of Grape and Fruit Wine Technology, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry – branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, 7, Rossolimo Str., Moscow, 119021, Russia, phone: +7 (499) 246-76-38, e-mail: labvin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0518-1181>