



**OIV**  **100**

International Year of Vine and Wine 1924 • 2024

## **Статья д-ра Хосе Энрике Герберта-Пучеты (José Enrique Herbert-Pucheta) из Национальной школы биологических наук, Мексика**

Метод OIV II типа **OIV-MA-AS2-12** «Метод определения отношения изотопов  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в воде в винах и сусле», опубликованный в Сборнике международных методов анализа и оценки вин и сусел Международной организации по виноградарству и виноделию (OIV), состоит в определении отношения изотопов  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в воде из вина и сусел после установления равновесия с эталонным углекислым газом  $\text{CO}_2$  с использованием метода масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS).

Минимальной частицей материи является атом. Он представляет собой ядро, окруженное электронами. Атомное ядро состоит из нуклонов — протонов и нейтронов. Каждый химический элемент имеет уникальный номер, определяемый количеством протонов в ядре (и равным ему количеством электронов в оболочке). Однако количество нейтронов в ядрах одного и того же элемента может варьироваться. Атомы с одинаковым количеством протонов (и, соответственно, таким же количеством электронов, что необходимо для электрической нейтральности), различающиеся при этом количеством нейтронов, называются изотопами. Разные изотопы одного элемента имеют одинаковые химические свойства, однако разную массу и, следовательно, разные физические свойства. Из первых 80 элементов периодической таблицы (от водорода до ртути) практически у каждого есть по меньшей мере один стабильный изотоп (то есть изотоп, не являющийся источником излучения какого-либо типа). Следующие элементы (от талия-81 и свинца-82 до оганесона-118) имеют по меньшей мере один радиоизотоп (то есть изотоп, являющийся источником излучения). Изотопной сигнатурой называется отношение изотопов (малораспространенного в природе изотопа к более распространенному) какого-либо элемента в образце. Изотопные сигнатуры широко используются в качестве маркеров для отслеживания различных процессов, связанных с ландшафтами, растениями, животными и человеком. С их помощью определяют возраст артефактов в антропологии и археологии; географическое и ботаническое происхождение пищевых продуктов; пищевые цепи и изменения рациона



животных; происхождение и возраст водных объектов, а также качество воды в них; атмосферное загрязнение и множество других важных параметров. Для контроля подлинности пищевых продуктов, в том числе алкогольных напитков, используются отношения природных стабильных изотопов водорода ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ), углерода ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) и кислорода ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ). Основными источниками кислорода в природе являются атмосферный кислород ( $\text{O}_2$ ), углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) и вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Фракционирование изотопов кислорода происходит в ходе различных природных процессов испарения и конденсации. Вот некоторые важные факты, касающиеся изотопного распределения кислорода в природе: i) изотоп  $^{16}\text{O}$  является наиболее распространенным, на него приходится 99,757 % всего кислорода, тогда как на изотоп  $^{18}\text{O}$  — 0,205 %, но при этом он является самым стабильным; ii) наибольшее содержание изотопа  $^{18}\text{O}$  наблюдается в воде, источником которой являются атмосферные осадки, далее следует вода облаков и на последнем месте находится вода океанов. Спиртовое брожение не приводит к увеличению содержания изотопа  $^{18}\text{O}$  в воде, тогда как добавление воды из внешних источников (водопровода) — приводит. Таким образом, определение изотопной сигнатуры  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  позволяет установить факт разбавления вина, а также соков, водой. С другой стороны, в процессе спиртового брожения происходит обогащение воды вина изотопом  $^2\text{H}$ . Естественные углеводы вина происходят из винограда — растения с  $\text{C}_3$ -фотосинтезом. Изотопные сигнатуры дейтерия ( $^2\text{H}$ , содержание в природе 0,0114 %) к протию ( $^1\text{H}$ , содержание в природе 99,985 %) определяются для выявления в вине и соках углеводов из растений с  $\text{C}_4$ -фотосинтезом — сахарного тростника и злаков. Таким образом, определение этих сигнатур позволяет сделать заключение о подлинности энологических продуктов и использовании шапталлизации при их производстве. Наконец, отношение изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  (содержание в природе 1,06 %) к изотопу  $^{12}\text{C}$  (содержание в природе 98,93 %) зависит от процессов связывания углекислого газа растениями. Различают три группы растений, каждая из которых дает собственную сигнатуру: i) растения с  $\text{C}_3$ -фотосинтезом (циклом Кальвина), например, виноград, картофель, рис; ii) растения с  $\text{C}_4$ -фотосинтезом (циклом Хэтча — Слэка), например, кукуруза и сахарный тростник; iii) растения с САМ-фотосинтезом (кислотным метаболизмом толстянковых), например, кактусы и ананасы. Определение сигнатуры  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в винах и других спиртных напитках позволяет установить источники углеводов, из которых при брожении был получен спирт.



Согласно Стратегическим планам OIV на 2020–2024 и 2025–2029 годы сейчас необходимо определить изотопные отношения  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в образцах различных винодельческих продуктов со всего мира и по результатам создать надежную базу данных. Это позволит разработать общемировые согласованные нормативы для контроля подлинности продуктов и борьбы с контрафактом. Использование и интеграция в нормативную сферу различных алгоритмов искусственного интеллекта (ИИ) в сочетании с высокоточными методами анализа, такими как метод масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS) и метод ядерного магнитного резонанса для исследования сайт-специфического фракционирования изотопов (SNIF-NMR) без сомнения являются предпосылками для нового этапа в работе Подкомиссии OIV «Методы анализа», в ходе которого будет выполняться надежная валидация как аналитических методов, так и алгоритмов ИИ. Это станет шагом на пути к достижению ряда целей устойчивого развития (ЦУР) Организации Объединенных Наций (ООН), включенных в недавно разработанный План цифровой трансформации OIV.



## **Статья д-ра Александра Колеснова из Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Россия**

Масс-спектрометрия изотопных отношений (IRMS), также известная как анализ отношений стабильных изотопов (SIRA), используется для анализа изотопного состава легких элементов, главным образом углерода и кислорода, и является одним из важнейших методов анализа в современном виноградарском и винодельческом секторе. Несмотря на то, что данный метод уже стал классическим и его потенциал был полностью реализован, трудно переоценить его значимость для развития методов анализа в виноделии. История метода началась в первой половине XX века, когда мировые теоретики практической масс-спектрометрии, Артур Демпстер, Кеннет Бейнбридж и Альфред Нир, разработали первые модели приборов, способных производить измерения с требуемой точностью и надежностью. С тех пор анализ отношений стабильных изотопов легких элементов прошел долгий путь от эксклюзивного и крайне сложного метода для фундаментальных научных исследований до повсеместно распространенного стандартного аналитического метода, пригодного для использования во множестве различных лабораторий, включая промышленные.

В 1996 году посредством принятия Резолюции OIV-OENO 2/96 в базу данных международных методов анализа был впервые включен масс-спектрометрический метод определения отношения изотопов кислорода  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в воде вина и сусла. В дальнейшем была принята Резолюция OIV-OENO 353/2009, вносящая в описание метода ряд изменений. В настоящее время метод доступен для всех интересующихся в качестве официального метода OIV (OIV-MA-AS2-12, метод II типа). Наряду с другими масс-спектрометрическими методами определения отношений изотопов, главным образом углерода, в ряде соединений (углеводы, этанол, глицерин и углекислый газ), данный метод основан на методологическом подходе, позволяющем получить объективные данные об изотопном составе кислорода воды. Вода является не только одним из основных компонентов вина, но и, что более важно, средой, в которой протекают биохимические процессы брожения, а также выдержки и, в ряде случаев, формирования аутентичных и, что немаловажно, органолептических характеристик продукта. Достаточно надежные результаты анализа позволяют делать выводы о природе воды в вине и сусле, что имеет огромное значение для оценки качества, особенно для выявления



поддельных разведенных водой продуктов. С момента принятия соответствующей резолюции OIV данный метод наряду с другими методами анализа стал надежным инструментом для контроля подлинности вина и борьбы с изменением его состава.

Предпосылкой для успешного использования метода послужила база научных знаний, формировавшаяся в XX веке в период с 1953 по 1997 год в работах ряда исследователей. Эти знания необходимы для интерпретации результатов выполненных анализов. Опыт использования масс-спектрометрического метода для определения отношения изотопов кислорода  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  и опыт экспертной интерпретации результатов такого определения, а также современные научные достижения и знания о поведении изотопов легких элементов в метаболических процессах в ходе созревания винограда и его технологической обработки стали фундаментом, необходимым для развития и внедрения новых подходов к изучению воды в вине в нынешнем столетии. Эффективный и надежный традиционный масс-спектрометрический метод определения отношения изотопов кислорода  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в воде вина будет должным образом доработан и дополнен благодаря использованию новых высокотехнологичных методов, среди которых, несомненно, следует отметить спектроскопию высокого разрешения ядерного магнитного резонанса ядер дейтерия и протия ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ -ЯМР).

Это единственный путь для обеспечения как научного прогресса, так и непрерывности прикладных аналитических методов в виноделии, которые, в свою очередь, складываются из трех компонентов: фундаментальных представлений об основных принципах проведения измерений, профессионализма в их реализации, и, что не менее важно, эффективности практического применения разработанных методов анализа. Только сочетание трех указанных компонентов позволит обеспечить устойчивое развитие всей совокупности аналитических методов в сфере контроля качества и безопасности вина, а также повысить уровень доверия к результатам анализов со стороны производителей и потребителей.