

新、旧世界国家葡萄酒碳稳定同位素 时空分布特征研究进展

马燕飞^{1,2,3}, 苏颖玥^{2,3}, 王立杉^{2,3}, 齐鹏宇^{2,3}, 康天浩^{2,3}, 王丽⁴, 马海燕⁵, 徐国前^{1,*}, 张昂^{2,3,*}
(1.宁夏大学食品科学与工程学院, 宁夏 银川 750021; 2.秦皇岛海关技术中心, 河北 秦皇岛 066000;
3.河北省葡萄酒质量安全检测重点实验室, 河北 秦皇岛 066000; 4.乌鲁木齐海关, 新疆 乌鲁木齐 830011;
5.宁夏职业技术学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 随经济全球化不断发展, 新、旧世界国家葡萄酒产量及消费量均呈稳步增长趋势, 已形成质量和风格各异的葡萄酒, 并与相应产地属性有关。碳稳定同位素作为产地识别的重要指标, 发挥着稳定、客观的作用, 被研究者广泛关注。本文主要概述了旧世界(法国、意大利、西班牙、德国、瑞士、克罗地亚、罗马尼亚)与新世界(澳大利亚、南非、智利、阿根廷、巴西、中国)葡萄酒中乙醇碳、甘油碳、总碳及其他组分碳稳定同位素的时空分布特征。总体来说, 新、旧世界葡萄酒中不同组分碳稳定同位素比值范围差异较小, 仅使用其进行产地鉴别可能无法获得可靠结果, 结合其他同位素、矿物质元素等指标可提高产地溯源准确性。此外, 本文还总结了近15年来碳稳定同位素技术及其应用进展, 旨在为数据库的建立提供参考。

关键词: 新、旧世界葡萄酒; 碳稳定同位素; 时空分布特征; 产地追溯

Research Progress on Spatiotemporal Distribution Characteristics of Carbon Stable Isotopes in Wines from New and Old World Countries

MA Yanfei^{1,2,3}, SU Yingyue^{2,3}, WANG Lishan^{2,3}, QI Pengyu^{2,3}, KANG Tianhao^{2,3}, WANG Li⁴, MA Haiyan⁵, XU Guoqian^{1,*}, ZHANG Ang^{2,3,*}
(1. School of Food Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Technology Centre of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China; 3. Hebei Key Laboratory of Wine Quality & Safety Testing, Qinhuangdao 066000, China;
4. Ürümqi Customs, Ürümqi 830011, China; 5. Ningxia Polytechnic, Yinchuan 750021, China)

Abstract: With the continuous development of economic globalization, the production and consumption of wine in New and Old World countries have shown a steady growth trend. Wines of different grades and styles have been developed, which are related to geographical origin. Carbon stable isotopes are important indicators for geographical origin identification and have been of great concern to researchers due to their stability and objectivity. This paper summarizes the spatiotemporal distribution characteristics of carbon stable isotopes in ethanol, glycerol, total carbon and other components in wines from the Old (France, Italy, Spain, Germany, Switzerland, Croatia, and Romania) and New Worlds (Australia, South Africa, Chile, Argentina, Brazil, and China). In general, there are small differences in the carbon stable isotope ratio of various components between New and Old World wines, so it is impossible to achieve reliable results when only carbon stable isotope data is used for geographical origin identification. The combined use of carbon stable isotope data with other isotope data and mineral elements can improve the accuracy of geographical origin identification. Furthermore, the application

收稿日期: 2022-11-11

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2022AAC03633);

新疆维吾尔自治区区域协同创新专项(上海合作组织科技伙伴计划及国际科技合作计划)(2020E01021)

第一作者简介: 马燕飞(1997—)(ORCID: 0000-0002-4683-2000), 女, 硕士研究生, 研究方向为葡萄酒真实性检测。

E-mail: 903268775@qq.com

*通信作者简介: 徐国前(1968—)(ORCID: 0000-0003-3122-2872), 男, 讲师, 博士, 研究方向为葡萄与葡萄酒学。

E-mail: nxwine@yeah.net

张昂(1982—)(ORCID: 0000-0002-1955-1430), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品真实性及质量安全。E-mail: zhanganggrape@hotmail.com

of carbon stable isotope technology is also summarized over the past 15 years with the aim to provide a reference for the establishment of database.

Keywords: New and Old World wines; carbon stable isotopes; spatiotemporal distribution characteristics; origin traceability
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221111-133

中图分类号: TS262.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)23-0394-12

引文格式:

马燕飞, 苏颖玥, 王立杉, 等. 新、旧世界国家葡萄酒碳稳定同位素时空分布特征研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(23): 394-405. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221111-133. <http://www.spkx.net.cn>

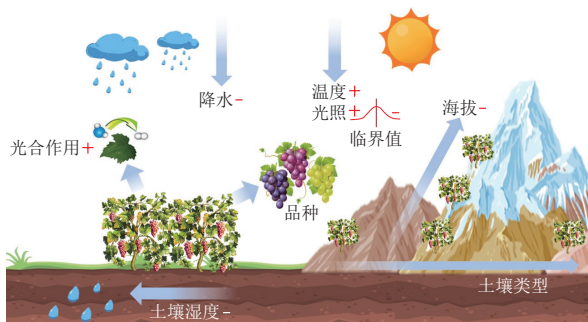
MA Yanfei, SU Yingyue, WANG Lishan, et al. Research progress on spatiotemporal distribution characteristics of carbon stable isotopes in wines from New and Old World countries[J]. Food Science, 2023, 44(23): 394-405. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221111-133. <http://www.spkx.net.cn>

葡萄酒酿造历史悠久, 根据起源、生产历史和酿造工艺等可将其生产国分为两大阵营, 即“旧世界”和“新世界”^[1]。旧世界国家包括法国、意大利、西班牙、德国、葡萄牙、奥地利、匈牙利和希腊等, 新世界国家包括美国、澳大利亚、新西兰、智利、南非、阿根廷及中国等^[2-4]。全球贸易一体化使新、旧世界葡萄酒产业格局发生重大变化^[5]。以法国、意大利、西班牙为代表的旧世界国家葡萄酒具有品质优良、风格稳定、产量大等特点, 受到众多消费者的追捧。以澳大利亚、南非、美国为代表的新世界国家不严格限制酿酒葡萄品种和酿造工艺, 为消费者提供了更多样化的选择^[6-7]。随着全球葡萄酒产业规模扩大, 市场竞争日趋激烈。据国际葡萄与葡萄酒组织(International Organization of Vine and Wine, OIV)统计, 2021年全球总产量为260亿L, 其中欧盟受霜冻影响, 产量为153.7亿L, 较2020年下降8%, 而美国、智利、阿根廷、澳大利亚等新世界国家较2020年产量分别增长6%、30%、16%、30%; 全球葡萄酒消费量为236亿L, 较2020年增长0.7%, 其中欧盟葡萄酒消费量114亿L, 占全球48%, 较2020年增长3%。以美国、南非、澳大利亚等为代表的新世界国家葡萄酒消费量较2020年分别增长0.3%、27%、0.3%^[8]。新、旧世界葡萄酒已形成多种风格的区域化产品, 其价值与原产地紧密相关。因此, 研究葡萄酒中客观、稳定且具有产地标识性的指标至关重要^[9]。近年来, 稳定同位素技术作为一种具有高灵敏度和低检测限的方法, 被欧盟、OIV及众多学者应用于葡萄酒检测中^[10-13]。我国也出台了葡萄酒甘油稳定碳同位素比值的行业标准(QB/T 5299—2018《葡萄酒中甘油稳定碳同位素比值(¹³C/¹²C)测定方法液相色谱联用稳定同位素比值质谱法》)检测方法^[14]。

碳元素同位素中¹²C和¹³C为稳定同位素, 常用¹³C/¹²C表示同位素组成, 即 $\delta^{13}\text{C}$ ^[15-16]。不同的植物表现出不同比例的碳稳定同位素, 这是由于光合代谢途径不同所导致的^[17], 光合作用途径则包括C₃途径(Calvin循环)、C₄途径(Hatch-Slack循环)和景天酸代谢(crassulacean

acid metabolism, CAM)途径^[18]。葡萄属于C₃植物, 经C₃途径固定CO₂, 其碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)稳定在-34‰~-22‰之间^[18-19], 受植物自身条件(光合作用途径、品种)、自然条件(气候因素、土壤环境)与人为条件(栽培技术、环境污染)等因素的影响(图1)。酿酒葡萄品种不同, 其光合作用速率不同, 白色品种的光合速率一般高于红色品种, 从而使白葡萄酒比红葡萄酒的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏高^[20-21]。自然条件中, 光合作用时间、温度、CO₂浓度、降水量等对 $\delta^{13}\text{C}$ 都有影响。在一定光照条件范围内, 光合作用时间越长, 同化的CO₂越多, 葡萄中 $\delta^{13}\text{C}$ 越高^[22]。但光照过强反而会抑制光合作用, 加速水分蒸发, 碳稳定同位素分馏减弱。因此, 在一定条件下, 酿酒葡萄 $\delta^{13}\text{C}$ 与光照强度和时间成正比, 而当到达临界点后则呈负相关。温度升高, 葡萄植株的气孔关闭, CO₂进入减少, $\delta^{13}\text{C}$ 增加。当大气中CO₂浓度发生变化时, 葡萄植株中 $\delta^{13}\text{C}$ 随CO₂浓度的降低而降低^[23-24]。当气候条件潮湿、降水量大时, 葡萄植株气孔打开, 水分蒸发流失增加, 同时CO₂进入量增加, $\delta^{13}\text{C}$ 降低, 反之则相反^[25]。此外, $\delta^{13}\text{C}$ 与平均温度的相关性高于降水量, 与来自干燥、寒冷地区相比, 高湿、高温地区的葡萄所酿造的葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}$ 较高^[26-27]。除了植物自身条件和自然条件外, 灌溉、环境污染等人为因素也会对葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 产生影响。亏缺灌溉对葡萄植株的影响随其品种和特定年份的环境条件而异^[28]。灌溉酿酒葡萄植株会使其所处环境湿度增加, 导致葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 降低, 尤其是在炎热的气候条件下, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 会显著降低^[29]。因此, 灌溉比非灌溉酿酒葡萄中 $\delta^{13}\text{C}$ 低^[30]。同时, 氮氧化物、臭氧、硫化物等大气污染物也会对葡萄的生长产生影响, 大气污染物能够降低光合作用速率, 提高气孔阻力, 使 $\delta^{13}\text{C}$ 升高^[31]。葡萄酒基质复杂, 除水外乙醇含量最多, 其次为甘油、糖、酸等, 在不同组分中碳稳定同位素也存在差异。目前, 还没有该方面研究的全面概述, 故本文对葡萄酒中不同组分碳稳定同位素(乙醇碳、甘油碳、总碳及其他组分碳)在新、旧世界的时空分布特征及应用进行总结, 旨在建立

葡萄酒产地及其稳定同位素比值之间的联系,推动葡萄酒产地溯源技术不断发展。



+.与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈正相关; -.与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈负相关。

图1 葡萄酒碳稳定同位素的影响因素

Fig. 1 Factors influencing carbon stable isotopes in wine

1 乙醇碳稳定同位素时空分布特征

乙醇是决定葡萄酒品质的关键要素,也是感官特性和稳定性的基础^[32]。乙醇由酵母发酵产生,通常占葡萄酒体积的7%~17%^[33-34]。在葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}$ 的研究中,相比于甘油和其他组分,乙醇碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$)应用最多,这主要归因于乙醇是葡萄酒中含量最丰富的有机化合物(平均体积分数为14%),且具有挥发性,所以在碳稳定同位素分析中是较理想的单体化合物^[35-37]。

1.1 旧世界葡萄酒中乙醇碳稳定同位素时空分布特征

旧世界葡萄酒生产国大多为欧洲国家,主要位于北纬 $20^{\circ}\sim 52^{\circ}$ 之间。相比于新世界国家,其纬度范围、地理环境和气候条件等因素差异较小。如图2所示,旧世界国家葡萄酒中乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$)范围约为 $-29\text{‰}\sim -24\text{‰}$,整体范围差异较小。其中法国、意大利、西班牙作为欧洲主要酿酒国家,在乙醇碳稳定同位素方面研究较多。Guyon等^[38]测定法国(北纬 $43^{\circ}\sim 51^{\circ}$ 、西经 $5^{\circ}\sim 东经9^{\circ}$)葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 范围在 $-28.56\text{‰}\sim -25.11\text{‰}$ 之间,均值为 -26.83‰ 。Aghemo等^[39]对位于意大利皮埃蒙特产区(北纬 45° 、西经 7°)的葡萄酒进行测定,得到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 范围为 $-27.1\text{‰}\sim -24.2\text{‰}$,均值 -26.14‰ ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 与降雨量和平均温度具有相关性,且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 可以反映葡萄年份和土壤间水分有效性的差异现象。在西班牙的葡萄酒中发现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 范围为 $-28.26\text{‰}\sim -23.49\text{‰}$,均值 -25.55‰ ^[40]。对比以上3个地区,发现经纬度相近,气候条件差异较小, $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 较为接近,单独使用其划分产地可能无法获得理想结果。罗马尼亚作为欧洲第五大葡萄酒生产国,其葡萄酒具有研究价值。Magdas等^[41]通过检测该国5个产区(摩尔达维亚、蒙特尼亚、特兰西瓦尼亚、多布罗加、巴纳特)葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 发现,同一产区不同年份的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 存在明显差异,这可能是由于气候条件不

同导致的,与2004年相比,2003年气候极度干燥炎热,葡萄植株光合作用时间增长,果实中 $\delta^{13}\text{C}$ 增加;但相同年份不同产区间的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值相近。Dinca等^[42]也在罗马尼亚葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}$ 研究中得到年份影响大于产地的结论,并结合 $\delta^{18}\text{O}$ 、矿物质元素(Cr、Ni、Rb、Sr、Zn、Mn、Cu、Co、V和Pb)建立判别模型,正确率可达90.75%。不同品种葡萄间的气孔控制存在显著性差异,导致其光合作用速率不同,从而对葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 造成影响^[43]。红葡萄酒和白葡萄酒的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值分别为 -27.33‰ 和 -25.71‰ ,相差 1.62‰ ^[41]。Spitzke等^[44]分析德国萨勒-温斯图特产区同一年份但不同品种的葡萄酒,发现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值存在差异,其中2003年‘黑皮诺’比‘荷尔德’高约 3.56‰ 。葡萄品种不同,其光合作用速率也存在差异,导致品种与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值间存在相关性。综上,旧世界国家葡萄酒在产地溯源研究中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值相近或差异较小,仅凭该参数可能无法得到可靠结果,结合多元分析方法可有效提高判别准确性。

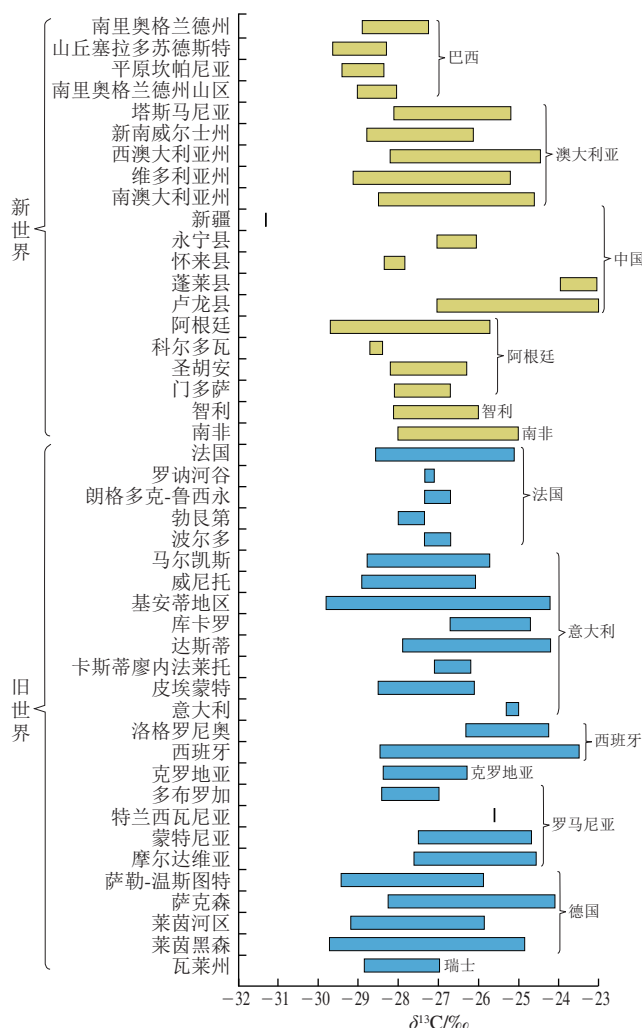


图2 新、旧世界国家葡萄酒中乙醇碳稳定同位素时空分布特征

Fig. 2 Spatiotemporal distribution characteristics of carbon stable isotopes of ethanol in wine from New and Old World countries

1.2 新世界葡萄酒乙醇碳稳定同位素时空分布特征

据图2显示,新世界葡萄酒国家中巴西与南非、澳大利亚 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 整体范围差异较大,中国各个产区之间 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 存在明显差异,而澳大利亚、智利、南非、阿根廷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 整体范围相近,仅凭 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 无法有效区分。其中,巴西南里奥格兰德州葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 存在差异,2005年 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值为 -27.72‰ ,2006年为 -29.01‰ ,两年 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 相差约 1.29‰ ,故年份与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 具有相关性^[21]。我国葡萄酒产业于20世纪开始飞速发展,国际地位得到明显提升,2020年葡萄酒生产量及消费量分别位列全球第十、第六位^[30,45]。江伟等^[45]研究发现我国葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 范围跨度较大,但相同产地数据范围较集中,大陆和沿海各产区之间的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值都较为接近,整体来看,葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 在大陆产区低于沿海产区,主要受温度影响。其他研究者也发现这一现象,并将这种差异归因于碳同位素的分馏作用,受光合作用和温度影响,在适宜温度下,葡萄中 $\delta^{13}\text{C}$ 与光照强度和时间成正比,到达临界点后则相反^[46]。葡萄植株还对土壤湿度变化非常敏感,取决于土壤有效水容量(soil available water capacity, SAWC),SAWC越高,补给水量越充足, $\delta^{13}\text{C}$ 越低,反之 $\delta^{13}\text{C}$ 越高^[31,47-48]。在阿根廷3个具有不同土壤条件的产区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 显示出不同,科尔多瓦最低(-28.55‰),门多萨最高(-27.69‰)^[49]。巴西3个产区中‘梅洛’品种的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值为 -27.99‰ ,比‘赤霞珠’(-28.80‰)高约 0.81‰ ,造成这种差异的原因可能是植物中发生的某些生化反应对遗传变异性的影响,并在 CO_2 固定过程中引起不同的碳同位素分馏; $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 差异还体现在气候因素上,降水量大、温度高的年份,获得的葡萄 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 也更高^[20,50]。

新世界与旧世界国家之间的葡萄、葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 存在一定差异,具有判别可行性^[51]。Dutra等^[20,50]对巴西南部产区葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 进行测定,其比值分布于 -29.64‰ ~ -28.04‰ 之间,均值为 -28.80‰ 。阿根廷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值为 -26.89‰ ,比巴西高约 1.91‰ ^[52];意大利 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值为 -27.49‰ ,比巴西高约 1.31‰ ^[53];法国 -27.13‰ ,高约 1.67‰ ^[54];西班牙 -25.55‰ ,高约 3.25‰ ^[40];罗马尼亚 -26.13‰ ,高约 2.67‰ ^[41]。巴西与阿根廷、意大利、法国、西班牙、罗马尼亚地区经纬度差异较大,自然条件不同,故葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值存在显著差异,可利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 将这些国家的葡萄酒进行有效区分。李学民等^[55]对比了旧世界国家(意大利、法国、德国、西班牙)与新世界国家(巴西、美国、南非、智利、中国、澳大利亚)的葡萄酒,结果表明意大利、法国、德国、西班牙、智利、美国这6个国家的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 相近,均在 -27‰ 左右,无法通过该参数进行区分,而南非 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 为 -24.54‰ ,澳大利亚为 -25.55‰ ,分别比这6个国家高约 2.46‰ 和 1.45‰ ;巴西为 -28.29‰ ,比

这6个国家低约 1.29‰ ,南非国家、澳大利亚、巴西可与这6个国家区分开。

由图2可知,葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 大多在 -28‰ ~ -23‰ 之间,整体数据范围较小,利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 对有些国家葡萄酒的区分效果不大。Horacek等^[56]发现阿根廷不同年份的葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值相近,2008年与2009年 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值都为 -27.2‰ 。罗马尼亚葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 为 -27.47‰ ^[42],仅与阿根廷相差 0.27‰ ,以该指标区分两国葡萄酒存在困难。与旧世界国家相比,新世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 的差异也较小,如法国均值为 -27.13‰ ^[54],意大利均值为 -27.49‰ ^[53],德国均值为 -27.39‰ ^[44]。Christoph等^[57]对比澳大利亚、美国、阿根廷、智利、南非、中国葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$,结果表明这6个国家近11年的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 均值较为接近,相差 0.5‰ 左右。仅比较这些结果无法确定具体葡萄酒产区,若与酒中矿质元素、其他同位素或代谢产物信息相结合,能有效提高产地判别准确率。

2 甘油碳稳定同位素时空分布特征

甘油是乙醇发酵的副产物之一,浓度取决于酵母菌株和酶的作用,其含量是乙醇的 8% ~ 10% ,即 $4\sim 16\text{ g/L}$ ^[58]。虽然甘油含量比乙醇低很多,但甘油碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$)也是研究重点之一。

2.1 旧世界葡萄酒甘油碳稳定同位素时空分布特征

旧世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围约为 -31‰ ~ -28‰ 。Cabañero等^[59]采用液相色谱-同位素质谱仪(liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometers, LC-IRMS)和气相色谱-同位素质谱仪(gas chromatography-isotope ratio mass spectrometers, GC-IRMS)两种方法得到西班牙葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围分别在 -32.68‰ ~ -26.92‰ 和 -32.34‰ ~ -26.70‰ 之间,均值分别为 -29.23‰ 和 -29.11‰ ,不同方法测得的结果之间具有很强相关性($R^2=0.99$),且测定结果之间无显著性差异。可以看出 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 在不同仪器检测中具有良好稳定性和准确性。在法国葡萄酒研究中,Wu Hao等^[54]测定法国波尔多、勃艮第、朗格多克-鲁西永和罗纳河谷4个产区的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 均值在 -31.2‰ ~ -30.1‰ 之间,差异微小,无法进行产区标识。曹刚红^[60]同样测定这4个产区不同年份的酒样,得到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 的均值为 $(-30.57\pm 0.98)\text{‰}$,处于前人研究范围内,说明年份对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 变异性不大。造成这样的原因可能是这4个产区的经纬度相近,气候条件基本相同,从而导致产区与年份对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 的影响较小。Jung等^[61]研究表明德国葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 均值(-28.8‰)与法国 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 均值(-30.57‰)相比更偏正,范围在 -31.4‰ ~ -26.2‰ 之间。如图3所示,德国不同产区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围相近,且德国与西班牙

$\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围较为接近,虽然法国 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 均值^[54]相对其他两个国家而言更偏负,但整体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围差异较小,且一些产区数值范围相近,仅凭 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 均值区分旧世界国家葡萄酒的可靠性较低。

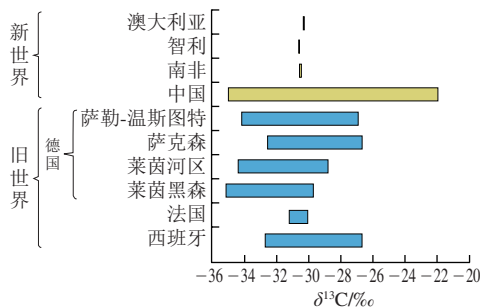


图3 新、旧世界国家葡萄酒中甘油碳稳定同位素时空分布特征
Fig. 3 Spatiotemporal distribution characteristics of carbon stable isotopes of glycerol in wine from New and Old World countries

2.2 新世界葡萄酒甘油碳稳定同位素时空分布特征

新世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围约为 $-35\text{‰} \sim -22\text{‰}$ 。曹刚红^[60]研究表明葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 之间线性相关($r=0.826$),这两个参数在法国、南非、智利、澳大利亚葡萄酒中均不存在显著性差异;为有效区分这4个国家的葡萄酒,进一步测定了 $\delta^{18}\text{O}$ 和矿质元素(Ca、K、Mg、Na、B、Al、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Ba)的含量,所建立判别模型的准确率最高可达96.7%。在我国5个产区的葡萄酒分析中发现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 差异大于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{eth}}$,但两者单独使用均无法确定葡萄酒的来源,结合H、O同位素及矿质元素后,判别准确率可达90.8%^[21]。李学民等^[62]测定我国葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 的范围为 $-32.96\text{‰} \sim -26.87\text{‰}$,均值为 -28.96‰ ,法国(-30.57‰)^[63]比我国低约1.61‰,德国和西班牙与我国 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 均值较为接近,分别为 -28.8‰ 和 -29.17‰ ^[59,61],基于不同的数据可能存在差异,因此仅以2008—2016年时期的文献为准。由图3可知,新世界葡萄酒国家中,中国 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围很大,而南非、智利、澳大利亚三国的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 差异较小。新世界与旧世界国家葡萄酒相比, $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 范围差异偏小,故仅测 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gly}}$ 进行产地鉴别的准确性较低。

3 总碳稳定同位素时空分布特征

在总碳稳定同位素比值($\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$)测定时,样品前处理过程较为简单,一般仅需稀释和过滤处理。但该方法测定结果重现性较差,可能是由葡萄酒复杂基质造成,酒中含 $\delta^{13}\text{C}$ 有机物较多,如醇类、糖类、有机酸类等,浓度不同也会影响 $\delta^{13}\text{C}$ ^[54,64-65],故在葡萄酒产地溯源研究中应用较少。

3.1 旧世界葡萄酒总体碳稳定同位素时空分布特征

Spangenberg等^[35]对来自瑞士瓦莱州(北纬46.19°、东经7.54°)3个不同品种的葡萄酒进行分析,测得该地区‘莎斯拉’ $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 均值为 -28.41‰ ,‘小奥铭’为 -27.65‰ ,‘黑比诺’为 -28.51‰ ,不同年份和品种间 $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 均值相近,无法有效区分年份及品种。

3.2 新世界葡萄酒总体碳稳定同位素时空分布特征

与旧世界相同, $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 在新世界的研究也较少。李叶凤^[28]通过测定澳大利亚5个产区葡萄酒,得到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 均值为 -26.77‰ ,方差分析结果显示5个产区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 均值无显著性差异。与瑞士葡萄酒 $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 均值(-28.19‰)相比,澳大利亚 $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 高出约1.42‰,显示出一定差异^[35]。这可能是由于瑞士与中国地理位置差异较大,两个地区气候条件差异较大(瑞士属于温带大陆性气候,中国东部属季风气候,西北部属温带大陆性干旱气候),从而使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{all}}$ 具有差异性。

4 其他组分碳稳定同位素时空分布特征

4.1 旧世界葡萄酒其他组分碳稳定同位素时空分布特征

葡萄酒中除乙醇、甘油碳稳定同位素外,含有的挥发性物质和非挥发性物质(葡萄糖、果糖、酒石酸等)也具有特定的碳稳定同位素比值。挥发性化合物种类繁多,葡萄品种和生长环境是葡萄酒中碳稳定同位素的主要影响因素^[38,66]。吴浩等^[67]通过测定法国、澳大利亚、美国及中国葡萄酒中5种主要挥发性组分(乙醇、丙三醇、乳酸乙酯、2-甲基丁醇、乙酸)中 $\delta^{13}\text{C}$,发现这些参数可用于不同国家葡萄酒产地溯源研究。Spitzke等^[44]对比了德国4个产区葡萄酒中乙醇和高级醇(2-甲基-1-丙醇、2,3-甲基-1-丁醇、2,3-丁二醇、2-苯基-1-乙醇、丙三醇)中 $\delta^{13}\text{C}$,研究显示乙醇除与2-苯基-1-乙醇相关性不佳外,与其余4种高级醇均具有良好相关性, $\delta^{13}\text{C}$ 在年份间具有比产区更大的变异性,如2003年‘莱茵黑森’葡萄酒中2,3-甲基-1-丁醇 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 -25.17‰ ,与2004年(-29.74‰)相差约4.57‰,与2003年‘萨克森’葡萄酒(-25.54‰)相差0.37‰。糖类是葡萄酒中的一类重要的非挥发性化合物,其质量浓度为 $150 \sim 250 \text{ g/L}$ ^[22,68-69]。法国甜型葡萄酒中葡萄糖 $\delta^{13}\text{C}$ 范围在 $-26.10\text{‰} \sim -20.03\text{‰}$ 之间,果糖 $-25.87\text{‰} \sim -20.87\text{‰}$,均值分别为 -23.38‰ 和 -23.31‰ ,其数据范围和均值相差很小,小于1‰^[38]。有机酸是葡萄中主要的代谢化合物,来源于葡萄自身和酿造过程(酵母和微生物联合代谢产生)^[70],包括酒石酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、乳酸等,其中苹果酸和酒石酸占90%以上^[23-24],也是影响葡萄酒感官风格的关键指标^[25]。法国、意大利、澳大利亚和智利4个国家葡萄酒中有机酸(酒石酸、

苹果酸、乳酸、琥珀酸) $\delta^{13}\text{C}$ 的分析结果显示, 白葡萄酒和红葡萄酒酒石酸组分中 $\delta^{13}\text{C}$ 无显著性差异; 白葡萄酒中苹果酸 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-25.1\text{‰} \sim -19.7\text{‰}$, 而红葡萄酒苹果酸浓度过低无法测得; 乳酸和琥珀酸组分中 $\delta^{13}\text{C}$ 在白葡萄酒中显著低于红葡萄酒^[26]。因此, 在旧世界国家葡萄酒产地鉴别中, 可结合多种组分测定 $\delta^{13}\text{C}$, 从而有效区分各产区的葡萄酒。

4.2 新世界葡萄酒其他组分碳稳定同位素时空分布特征

其他组分碳稳定同位素在新世界葡萄酒中已有相关研究。日本葡萄酒中葡萄糖 $\delta^{13}\text{C}$ 范围在 $-28.5\text{‰} \sim -25.2\text{‰}$ 之间, 果糖在 $-28.1\text{‰} \sim -24.6\text{‰}$ 之间, 均值分别为 -27.45‰ 和 -26.92‰ ^[71]。与日本葡萄酒相比, 法国葡萄酒中葡萄糖 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 -23.38‰ , 高约 4.07‰ , 果糖 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 -23.31‰ , 高约 3.61‰ ^[38]。张佩敏等^[72]测定我国4个产区葡萄酒发酵前后酒石酸的 $\delta^{13}\text{C}$, 其比值几

乎不变, 范围为 $-24.48\text{‰} \sim -20.02\text{‰}$, 4个产区间相差最小为 1.11‰ 。赵孔祥等^[73]测定法国和南非葡萄酒中4种风味物质(异戊醇(3-甲基丁醇)、乳酸乙酯、乙酸、2,3-二丁醇)的 $\delta^{13}\text{C}$, 发现法国与南非葡萄酒中异戊醇、乙酸、2,3-二丁醇 $\delta^{13}\text{C}$ 存在明显差异, 相差分别为 1.29‰ 、 0.87‰ 和 1.17‰ , 而乳酸乙酯的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值差异较小, 仅 0.27‰ 。金新宇^[74]对葡萄酒中6种挥发性物质(乙酸异戊酯、2-辛酮、2-苯基乙醇、柠檬烯、辛酸乙酯和癸酸乙酯)的 $\delta^{13}\text{C}$ 进行分析, 结果未检出2-辛酮和柠檬烯 $\delta^{13}\text{C}$, 而酒中乙酸异戊酯和辛酸乙酯的 $\delta^{13}\text{C}$ 具有显著性差异。葡萄酒中其他组分碳稳定同位素研究仍十分有限, 需进一步开发简单、快捷、检出限低的检测技术, 增强其在产地鉴别方面的可应用性。

旧世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 时空分布特征统计如表1所示, 新世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布特征如表2所示。

表1 旧世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 时空分布特征统计
Table 1 Spatiotemporal distribution characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ in wines from Old World countries

国家	经纬度	产区	年份	品种	仪器	标准品	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		参考文献
							乙醇	甘油	
		—	2000—2010	—	IRMS	—	—	—	[75]
		西海岸的主要葡萄酒产区	2004; 2006—2009 (2008—2009为主)	—	IRMS	V-PDB	$-25.30 \sim -25.00$	—	[76]
		都灵省(皮埃蒙特)	2011—2012	—	EA-IRMS	V-PDB	$-28.50 \sim -26.10$	—	[77]
		卡斯蒂廖内法莱托	2003—2007	—			2003年: -26.20 ± 0.30 2004年: -26.30 ± 0.40 2005年: -27.10 ± 0.40 2006年: -27.10 ± 0.10 2007年: -26.90 ± 0.30 2003年: -24.20 ± 0.10	—	
		皮埃蒙特地区					2005年: -27.90 ± 0.20 2006年: -27.80 ± 0.10 2007年: -26.50 ± 0.10 2008年: -24.80 ± 0.20	—	[39]
意大利	N $36^\circ \sim 47^\circ$ E $6^\circ \sim 18^\circ$	库卡罗	2006—2007	‘内比奥罗’ ‘巴贝拉’			2006年: -24.80 ± 0.60 2007年: -26.70 ± 0.60 2006年: -24.70 ± 0.40 2007年: -24.90 ± 0.60	—	
		基安蒂地区	—	‘桑娇维塞’	IRMS	V-PDB	$-29.80 \sim -24.20$ 平均值: -26.80 ± 0.32	—	[63]
		威尼托		—			白葡萄酒: 2009年: $-28.07 \sim -26.08$ 2010年: $-27.96 \sim -27.12$	—	
				—			红葡萄酒: 2009年: $-28.90 \sim -27.84$ 2010年: $-28.46 \sim -28.25$	—	
			2009—2010	—	IRMS	V-PDB	白葡萄酒: 2009年: $-28.78 \sim -26.96$ 2010年: -28.69	—	[53]
		马尔凯斯		—			红葡萄酒: 2009年: $-26.23 \sim -25.71$ 2010年: $-26.89 \sim -26.43$	—	
		波尔多	2002—2011	—			-26.70 ± 0.70	-30.10 ± 0.50	
		勃艮第	2007—2014	—			-28.00 ± 0.90	-31.20 ± 1.10	
法国	N $43^\circ \sim 51^\circ$ W $5^\circ \sim 9^\circ$	朗格多克-鲁西永	2003—2013	—	GC-C-IRMS	BCR-656	-26.70 ± 0.70	-30.20 ± 1.50	[54]
		罗纳河谷	1999—2013	—			-27.10 ± 0.80	-30.50 ± 0.90	

续表1

国家	经纬度	产区	年份	品种	仪器	标准品	$\delta^{13}C/\text{‰}$		参考文献								
							乙醇	甘油									
西班牙	N 36°~43° W 9°~E 3°	波尔多	2008; 2010—2013	—	GC-C-IRMS	V-PDB	平均值: -27.35±1.05	平均值: -30.57±0.98	[60]								
		勃艮第	2012—2015														
		朗格多克-鲁西永	2013—2015														
		罗纳河谷	2008; 2013—2016														
		各个葡萄酒产区	—							EA-IRMS	BCR-660	-28.56~-25.14	—	[38]			
			—							HPLC-IRMS		-28.54~-25.11	-29.83~-23.47				
			—							EA-IRMS		-28.32~-23.62	—				
			—							—	—	LC-IRMS	V-PDB	-28.46~-23.70	-32.68~-26.92	[59]	
			—							—	—	GC-IRMS		-28.50±1.00	-32.34~-26.70		
			—							—	—	EA-IRMS		平均值: -25.62±1.21	平均值: -29.23±1.42		
			—							—	—	HPLC-IRMS	V-PDB	-28.16~-23.69	—	[40]	
			—							—	—	GC-IRMS		平均值: -25.60±1.14	—		
			—							—	—	GC-IRMS		-28.26~-23.56	—		
			—							洛格罗尼奥 13个产区	2008	—	IRMS	V-PDB	-26.32~-24.25	—	[78]
			—							—	2005—2010	—	IRMS	V-PDB	-28.50±1.00	—	[79]
	—	莱茵黑森	2003—2004	‘雷司令’			2003年: -26.43~-25.66 2004年: -29.72~-28.94	2003年: -30.45~-29.74 2004年: -35.16~-33.02									
	—	莱茵河区	2003—2004	‘灰皮诺’			2003年: -26.58 2004年: -28.85	2003年: -32.69 2004年: -32.77									
	—	—	—	‘黑皮诺’			2003年: -24.85 2004年: -28.86	2003年: -26.79 2004年: -34.85									
	—	—	—	‘雷司令’			2003年: -28.18~-25.85 2004年: -29.18~-27.94	2003年: -33.02~-28.81 2004年: -34.39~-31.99									
	—	—	—	‘黑皮诺’			2003年: -26.74 2004年: -27.26	2003年: -31.31 2004年: -33.26									
	—	—	—	‘穆勒塔戈’			2003年: -24.56~-24.09 2004年: -28.24~-25.88	2003年: -28.64~-26.73 2004年: -31.66~-29.63									
	—	—	—	‘白皮诺’			2003年: -25.40~-25.00 2004年: -27.57~-25.55	2003年: -31.12~-26.72 2004年: -31.21~-29.41									
德国	N 47°~55° E 5°~15°	萨克森	2003—2004	‘灰皮诺’	GC-C-IRMS	BCR-656	2003年: -27.39 2004年: -26.85	2003年: -32.12 2004年: -31.72	[44]								
	—	—	—	‘黑皮诺’			2003年: -24.19 2004年: -25.95	2003年: -28.15 2004年: -31.49									
	—	—	—	‘雷司令’			2003年: -28.19 2004年: -28.12	2003年: -31.89 2004年: -32.58									
	—	—	—	‘荷尔德’			2003年: -29.43 2004年: -29.04	2003年: -34.17 2004年: -33.82									
	—	—	—	‘肯纳’			2003年: -26.15 2004年: -28.33	2003年: -27.51 2004年: -31.98									
	—	萨勒-温斯图特	2003—2004	‘白皮诺’			2003年: -27.59 2004年: -28.46	2003年: -30.19 2004年: -32.07									
	—	—	—	‘黑皮诺’			2003年: -25.87 2004年: -28.21	2003年: -26.97 2004年: -32.12									
	—	—	—	‘琼瑶浆’			2003年: -28.61 2004年: -29.33	2003年: -32.19 2004年: -33.81									
	—	—	—	—			2009年: -27.14 2010年: -28.35	—									
	—	—	—	‘莎斯拉’			2011年: -27.22 2012年: -27.85	—									
	—	—	—	—			2013年: -28.16 2014年: -28.69	—									
	—	—	—	—			2009年: -26.96 2010年: -27.76	—									
	—	—	—	‘小奥铭’			2011年: -27.03 2012年: -27.55	—									
	—	—	—	—			2013年: -28.12 2014年: -28.45	—									
	—	—	—	—			2009年: -27.42 2010年: -28.19	—									
瑞士	N 45°~47° W 5°~E 10°	瓦莱州	2009—2014	—	EA-IRMS GC-C-IRMS	V-PDB	2009年: -26.96 2010年: -27.76	—	[35]								

续表1

国家	经纬度	产区	年份	品种	仪器	标准品	$\delta^{13}C/\text{‰}$		参考文献		
							乙醇	甘油			
克罗地亚	N 45° E 15°	克罗地亚高地 斯拉沃尼亚和克罗地亚多瑙河 克罗地亚沿海	2015—2016	—	IRMS	BCR-656	2011年: -27.65		[80]		
							2012年: -27.56				
							2013年: -27.41				
		摩尔达维亚	2002—2004	—	2014年: -28.86		-28.38±0.99	—			
					2002年: -26.22		-28.20±1.06	—			
					2003年: -24.57±0.20		-26.29±1.24	—			
罗马尼亚	N 43°~48° W 26°	图哈尼	2003—2004	—	IRMS	V-PDB	2003年: -24.67±0.20		[41]		
							2004年: -27.05±0.20				
							2003年: -24.86±0.20				
		蒙特尼亚	2002	—	2004年: -27.48±0.20		-25.11	—			
					2002年: -25.61		-25.61	—			
					2003年: -26.98±0.20		-25.61	—			
瓦莱阿·卡卢加雷斯卡葡萄酒地区	—	多布罗加	2003—2004	—	EA-IRMS	PDB	2004年: -28.41±0.20		[81]		
							2007—2008			—	—
							2008—2009			2008年: -27.20~-24.40	
		蒙特尼亚	2009	—	平均值: -25.70±0.80		-27.11~-25.13	—			
					2009年: -28.70~-24.80		-27.01	—			
					平均值: -27.00±1.00		-27.50	—			
瓦莱阿·卡卢加雷斯卡葡萄酒地区	2009—2010	—	2009—2010		EA-IRMS	V-PDB	-27.61	—	[42]		
			—		EA-IRMS	BCR-656	-27.78	—			
			—		—	—	—	—			

注: 一.文献中未提及,下同; EA-IRMS.元素分析-同位素质谱仪 (elementary analyzer-isotope ratio mass spectrometers); GC-C-IRMS.气相色谱-燃烧-同位素质谱仪 (gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry); HPLC-IRMS.高效液相色谱-同位素质谱仪 (high performance liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometers); V-PDB. Vienna-Pee Dee Belemnite, $\delta^{13}C = (-29.70 \pm 0.20) \text{‰}$; BCR-656. $\delta^{13}C = (-26.91 \pm 0.07) \text{‰}$; BCR-660. $\delta^{13}C = (-26.72 \pm 0.09) \text{‰}$ 。

表2 新世界国家葡萄酒中 $\delta^{13}C$ 值分布特征
Table 2 Spatiotemporal distribution characteristics of $\delta^{13}C$ values in wines from New World countries

国家	经纬度	产区	年份	品种	仪器	标准品	$\delta^{13}C/\text{‰}$		参考文献		
							乙醇	甘油			
巴西	N 5°~S 35° W 35°~74°	南里奥格兰德州山区 南部的平原坎帕尼亚 东南部的山丘塞拉多苏德斯特	2007	—	EA-IRMS	PDB	-28.12±0.06	—	[50]		
							-29.17±0.09				
							-29.11±0.18				
		南里奥格兰德州山区 南部的平原坎帕尼亚 东南部的山丘塞拉多苏德斯特	2007—2008 (2007年的样品仅来自塞拉多苏德斯特地区)	—	EA-IRMS	PDB	‘梅洛’	-28.04±0.05	—	[20]	
							‘赤霞珠’	-29.03±0.09			
							‘梅洛’	-28.36±0.15			
							‘赤霞珠’	-29.40±0.09			
		南里奥格兰德州	2005—2006	—	EA-IRMS	PDB	‘梅洛’	-28.31±0.07	—	[21]	
							‘赤霞珠’	-29.64±0.04			
							2005年: -28.18~-27.25		2006年: -28.89~-29.12		
阿根廷	S 22°~54° W 73°~54°	主要葡萄酒产区	2008—2009 2012—2015	—	EA-IRMS	V-PDB BCR-660 BCR-656	2008年: -28.10~-26.70		[56]		
							平均值: -27.20±0.50			2009年: -27.60~-26.80	
							平均值: -27.20±0.30			平均值: -27.20±0.30	
阿根廷	S 22°~54° W 73°~54°	主要葡萄酒产区	2008—2009 2012—2015	—	EA-IRMS	V-PDB BCR-660 BCR-656	白葡萄酒:	—	[52]		
							-27.30~-25.70			红葡萄酒:	
							-29.70~-26.00			-27.71±0.06	
阿根廷	S 22°~54° W 73°~54°	主要葡萄酒产区	2008—2009 2012—2015	—	EA-IRMS	V-PDB BCR-660 BCR-656	-27.71±0.06	—	[52]		
							-27.71±0.06			-27.80±0.05	

续表2

国家	经纬度	产区	年份	品种	仪器	标准品	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		参考文献
							乙醇	甘油	
中国	N 4°~53° E 73°~135°	圣胡安	2007—2008	‘西拉’	IRMS	V-PDB	-27.56±0.05		[49]
				‘赤霞珠’			-26.30±0.00		
				‘马尔贝克’			-28.20±0.00	—	
				‘西拉’			-28.08±0.48		
		科尔多瓦		‘赤霞珠’	-28.70±0.00				
				‘马尔贝克’	-28.40±0.00				
		河北昌黎的卢龙县			-27.04~-23.00				
				平均值: -23.18					
		山东烟台蓬莱县			-23.95~-23.05				
				平均值: -23.58					
		河北沙城怀来县			-28.35~-27.84				
				平均值: -28.14					
宁夏贺兰山东麓地区的永宁县			-27.04~-26.05						
		平均值: -26.54							
新疆		贺兰山	1997—2014 (94%的样品为2011—2014)	—	LC-IRMS	伏特加乙醇标准 (87.32%)	-31.62±1.13		[82]
							-31.32±1.79		
							-28.84±3.27	-35.00~ -22.00	
							-31.83±1.40		
四川藏		延怀河谷					-31.47±1.02		
							-26.40		
河西走廊		—	—	—	EA-IRMS LC-IRMS	PDB	-26.32		[55]
南非	S 22°~35° E 17°~33°	西开普省 斯特兰德	2010—2014	—	GC-C-IRMS	V-PDB	-27.78±1.00	-30.57±0.88	[60]
智利	S 18°~57° W 81.5°~68.5°	科金博 中央谷地	2012—2014	—	GC-C-IRMS	V-PDB	-28.00~-25.00		[57]
南澳大利亚州		—	—	—	—	—	-28.11±0.98	-30.64±0.91	[60]
维多利亚州		—	—	—	—	—	-28.00~-26.00		[57]
西澳大利亚州		—	—	—	EA-IRMS	P2	-28.49~-24.60*		
							平均值: -26.42±1.13*		
新南威尔士州		—	—	—	—	—	-29.12~-25.20*		
							平均值: -26.75±1.07*		
塔斯马尼亚		—	—	—	—	—	-28.20~-24.45*		[28]
							平均值: -26.57±1.14*		
南澳州		—	—	—	—	—	-28.79~-26.12*		
							平均值: -27.07±0.74*		
新南威尔士州		—	—	—	—	—	-28.10~-25.19*		
							平均值: -27.04±1.27*		
西南澳洲		—	—	—	—	—			
西澳洲		—	—	—	—	—			
西澳洲		—	2009—2014	—	GC-C-IRMS	V-PDB	-27.27±0.60	-30.35±0.94	[60]

注: *.测样值非乙醇或甘油碳稳定同位素, 而是总碳稳定同位素比值; 伏特加乙醇标准 (87.32%) . $\delta^{13}\text{C} = -27.55 \sim -27.51\text{‰}$; P2. $\delta^{13}\text{C} = -28.00\text{‰}$.

5 结语

葡萄酒消费市场不断扩大, 消费结构持续优化, 寻找客观指标评价产品特征与质量显得尤为重要。由于气候条件、土壤类型、经纬度、海拔高度等因素影响, 使得葡萄酒中 $\delta^{13}\text{C}$ 具有时空分布特征, 其中乙醇和甘油为主要测定物质。旧世界国家葡萄种植区域相对较近, 环境条件更为相似, 单独使用 $\delta^{13}\text{C}$ 划分产地较为困难; 新世界国家葡萄园分布则更为广泛, 气候条件差异明显, 导致该指标的判别能力有所提高, 但也存在无法标识的情况。一般情况下 $\delta^{13}\text{C}$ 的总体分布范围较窄, 受光合作用强度、葡萄品种、经纬度、海拔、温度、湿度、降水量、土壤水分等影响, 使得仅凭 $\delta^{13}\text{C}$ 进行产地鉴别的准确性较

低, 尤其在葡萄酒乙醇组分中。葡萄酒中还存在其他含碳组分, 如葡萄糖、果糖、酒石酸及挥发性物质等, 通过多元统计分析也可获得一定的判别效果。

近15年来, $\delta^{13}\text{C}$ 已在葡萄酒产地溯源中发挥一定作用, 但也存在一定局限性。目前, $\delta^{13}\text{C}$ 时空分布特征描述不完全, 对不同年份、产地葡萄酒的预测能力不足, 仍受样品数量限制。此外, 国内外 $\delta^{13}\text{C}$ 研究均集中在测定方法的研究上, 在溯源应用方面研究较少, 各因素对其影响程度不明确。葡萄酒中其他含碳组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 在产地鉴别中的应用较少, 有待进一步研究。

综上所述, 今后葡萄酒发展方向为建立快速、准确、非破坏性的检测方法, 分析 $\delta^{13}\text{C}$ 与产地之间的联系, 明确时空分布特征与影响因素, 充分发挥 $\delta^{13}\text{C}$ 的应用潜力。

参考文献:

- [1] 王华, 宁小刚, 杨平, 等. 葡萄酒的古文明世界、旧世界与新世界[J]. 西北农林科技大学学报(社会科学版), 2016, 16(6): 150-153. DOI:10.13968/j.cnki.1009-9107.2016.06.21.
- [2] GIACOMARRA M, GALATI A, CRESCIMANNO M, et al. Geographical cues: evidences from New and Old World countries' wine consumers[J]. *British Food Journal*, 2020, 122(4): 1252-1267. DOI:10.1108/BFJ-08-2019-0580.
- [3] 李金平, 徐国刚, 胡月珍, 等. 葡萄酒新旧世界和等级制度之我见[J]. 科技创业家, 2013(3): 218.
- [4] GARCÍA-RODEA L F, THOMÉ-ORTIZ H, ESPINOZA-ORTEGA A, et al. Viticulture and tourism in the New World of wine: a literature review from the American continent[J]. *Wine Economics and Policy*, 2022, 11(1): 127-140. DOI:10.36253/wep-10897.
- [5] WONGPRAWMAS R, SPADONI R. Is innovation needed in the Old World wine market? The perception of Italian stakeholders[J]. *British Food Journal*, 2018, 120(6): 1315-1329. DOI:10.1108/BFJ-07-2017-0409.
- [6] JAMALI H R, STEEL C C, MOHAMMADI E. Wine research and its relationship with wine production: a scientometric analysis of global trends[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2020, 26(2): 130-138. DOI:10.1111/ajgw.12422.
- [7] 何瑜. 中国葡萄酒产业竞争力研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2014: 1-5.
- [8] International Organization of Vine and Wine. State of the vitiviculture world market: state of the sector in 2021[R]. Web Conferencing: International Organization of Vine and Wine, 2022.
- [9] 熊欣, 刘嘉飞, 蔡展帆, 等. 主成分分析技术对葡萄酒产地进行溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5477-5484. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2020.16.023.
- [10] 申雪, 袁玉伟, 聂晶, 等. 稳定同位素在葡萄酒产地溯源中的研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2020(6): 60-65. DOI:10.13414/j.cnki.zwpp.2020.06.011.
- [11] 张伟, 丁长伟, 马雪, 等. 氢、氧稳定同位素在植源性食品真实性鉴别中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 5031-5038. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.12.047.
- [12] 张佩敏, 钟其顶, 王道兵, 等. 酒石酸作为碳同位素内源标志物在食品掺假检测中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(8): 258-264. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.016434.
- [13] 秦丹, 吴子阳, 张锋国, 等. 稳定同位素技术在饮料酒掺杂和溯源检测中的应用[J]. 中国酿造, 2018, 37(1): 16-20. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2018.01.004.
- [14] 中国轻工业联合会. 葡萄酒中甘油稳定碳同位素比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定方法液相色谱联用稳定同位素比值质谱法: QB/T 5299—2018[S]. 北京: 工业和信息化部, 2018: 10-22.
- [15] 樊金娟, 宁静, 孟宪善, 等. C_3 植物叶片稳定碳同位素对温度、湿度的响应及其在水分利用中的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(6): 1502-1507.
- [16] 袁玉伟, 张永志, 付海燕, 等. 茶叶中同位素与多元素特征及其原产地PCA-LDA判别研究[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 47-55.
- [17] KOBAYASHI K, TANAKA M, YATSUKAWA Y, et al. Development of a method to isolate glutamic acid from foodstuffs for a precise determination of their stable carbon isotope ratio[J]. *Analytical Sciences*, 2018, 34(5): 571-574.
- [18] 庞荣丽, 王书言, 王瑞萍, 等. 同位素技术在水果及制品产地溯源中的应用研究进展[J]. 果树学报, 2018, 35(6): 747-759. DOI:10.13925/j.cnki.gsxb.20170339.
- [19] KHODAEIAMINJAN M, NASSRALLAH A A, KAMAL K Y. Chapter 9: Potential attribute of crassulacean acid metabolism of *Opuntia* spp. production in water-limited conditions[M]// RAMADAN M F, AYOUB T E M, ROHN S. *Opuntia* spp.: chemistry, bioactivity and industrial applications. Switzerland: Springer, 2021: 201-218. DOI:10.1007/978-3-030-78444-7_9.
- [20] DUTRA S V, ADAMI L, MARCON A R, et al. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2148-2153. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.04.106.
- [21] ADAMI L, DUTRA S V, MARCON A R, et al. Geographic origin of southern Brazilian wines by carbon and oxygen isotope analyses[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(20): 2943-2948. DOI:10.1002/rcm.4726.
- [22] AILER Š, VALŠÍKOVÁ M, JEDLIČKA J, et al. Influence of sugar and ethanol content and color of wines on the sensory evaluation: from wine competition "Nemčiňany Wine Days" in Slovak Republic (2013–2016)[J]. *Erwerbs-Obstbau*, 2020, 62(1): 9-16. DOI:10.1007/s10341-020-00486-x.
- [23] IVANOVA-PETROPULOS V, PETRUŠEVA D, MITREV S. Rapid and simple method for determination of target organic acids in wine using HPLC-DAD analysis[J]. *Food Analytical Methods*, 2020, 13(5): 1078-1087. DOI:10.1007/s12161-020-01724-4.
- [24] XU S, ZHU J, ZHAO Q, et al. Quality evaluation of Cabernet Sauvignon wines in different vintages by ^1H nuclear magnetic resonance-based metabolomics[J]. *Open Chemistry*, 2021, 19(1): 385-399. DOI:10.1515/chem-2020-0126.
- [25] COELHO E M, DA SILVA PADILHA C V, MISKINIS G A, et al. Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: method validation and characterization of products from northeast Brazil[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 66: 160-167. DOI:10.1016/j.jfca.2017.12.017.
- [26] SUTO M, KAWASHIMA H. Carbon isotope ratio of organic acids in sake and wine by solid-phase extraction combined with LC-IRMS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(2): 355-363. DOI:10.1007/s00216-020-03003-x.
- [27] DUTRA S V, ADAMI L, MARCON A R, et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(5): 1571-1576. DOI:10.1007/s00216-011-5181-2.
- [28] 李叶凤. 基于多指纹图谱技术的澳大利亚五个产区葡萄酒产地鉴别研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2021: 21-27. DOI:10.27257/d.cnki.gnxc.2021.001072.
- [29] 李媛媛, 王鲁泉, 张栋. 我国葡萄酒产业竞争力提升路径探析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2022(3): 78-83. DOI:10.13414/j.cnki.zwpp.2022.03.014.
- [30] 穆维松, 吴晓倩, 齐建芳, 等. 中国葡萄酒产业发展形势及市场需求特征分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2022(4): 81-89. DOI:10.13414/j.cnki.zwpp.2022.04.015.
- [31] 李航, 严方晨, 焦菊英, 等. 黄土丘陵沟壑区不同植被类型土壤有效水和持水能力[J]. 生态学报, 2018, 38(11): 3889-3898. DOI:10.5846/stxb201705170914.
- [32] IORIZZO M, MACCIOLA V, TESTA B, et al. Physicochemical and sensory characteristics of red wines from the rediscovered autochthonous Tintilia grapevine grown in the Molise region (Italy)[J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 238(6): 1037-1048. DOI:10.1007/s00217-014-2186-z.
- [33] 王广浩. 乙醇特定位点氢同位素在葡萄酒真实性中的应用研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2020: 1-8. DOI:10.27107/d.cnki.gbhku.2020.000148.

- [34] GUYON F, VAN LEEUWEN C, GAILLARD L, et al. Comparative study of ^{13}C composition in ethanol and bulk dry wine using isotope ratio monitoring by mass spectrometry and by nuclear magnetic resonance as an indicator of vine water status[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(30): 9053-9060. DOI:10.1007/s00216-015-9072-9.
- [35] SPANGENBERG J E, 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[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2019, 411(10): 2031-2043. DOI:10.1007/s00216-019-01625-4.
- [36] 李潇, 逯海, 周原晶, 等. 元素分析-同位素比值谱法与液相色谱-同位素比值谱法测定乙醇中 $\delta^{13}\text{C}$ 值[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(11): 3469-3473. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2019.11.038.
- [37] JACKSON R S. *Wine science: principles and applications*[M]. New York: Academic Press, 2014: 686-706.
- [38] GUYON F, GAILLARD L, SALAGOÏTY M H, et al. Intrinsic ratios of glucose, fructose, glycerol and ethanol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio determined by HPLC-co-IRMS: toward determining constants for wine authentication[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(5): 1551-1558. DOI:10.1007/s00216-011-5012-5.
- [39] AGHEMO C, ALBERTINO A, GOBETTO R, et al. Correlation between isotopic and meteorological parameters in Italian wines: a local-scale approach[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(11): 2088-2094. DOI:10.1002/jsfa.4510.
- [40] CABAÑERO A I, RECIO J L, RUPÉREZ M. Isotope ratio mass spectrometry coupled to liquid and gas chromatography for wine ethanol characterization[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22(20): 3111-3118. DOI:10.1002/rcm.3711.
- [41] MAGDAS D A, CUNA S, CRISTEA G, et al. Stable isotopes determination in some Romanian wines[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2012, 48(2): 345-353. DOI:10.1080/10256016.2012.661731.
- [42] DINCA O R, IONETE R E, COSTINEL D, et al. Regional and vintage discrimination of Romanian wines based on elemental and isotopic fingerprinting[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(8): 2406-2417. DOI:10.1007/s12161-016-0404-y.
- [43] 蔡嘉祺, 尹克林, 钱春, 等. 七个酿酒葡萄品种光合特性的研究[J]. *落叶果树*, 2008(3): 14-16.
- [44] SPITZKE M E, FAUHL-HASSEK C. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of ethanol and higher alcohols in wine by GC-C-IRMS analysis[J]. *European Food Research and Technology*, 2010, 231(2): 247-257. DOI:10.1007/s00217-010-1267-x.
- [45] 江伟, 吴幼茹, 薛洁. C、H、O同位素分析在葡萄酒产区鉴别中的应用[J]. *食品科学*, 2016, 37(6): 166-171. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606030.
- [46] 周咏春, 张文博, 程希雷, 等. 植物及土壤碳同位素组成对环境变化响应研究进展[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(4): 565-572. DOI:10.13198/j.issn.1001-6929.2018.11.17.
- [47] SPANGENBERG J E, ZUFFEREY V. Changes in soil water availability in vineyards can be traced by the carbon and nitrogen isotope composition of dried wines[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 178-187. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.04.078.
- [48] COULOUMA G, PREVOT L, LAGACHERIE P. Carbon isotope discrimination as a surrogate for soil available water capacity in rainfed areas: a study in the Languedoc vineyard plain[J]. *Geoderma*, 2020, 362: 114121. DOI:10.1016/j.geoderma.2019.114121.
- [49] DI PAOLA-NARANJO R D, BARONI M V, PODIO N S, et al. Fingerprints for main varieties of Argentinean wines: terroir differentiation by inorganic, organic, and stable isotopic analyses coupled to chemometrics[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(14): 7854-7865. DOI:10.1021/jf2007419.
- [50] DUTRA S V, ADAMI L, MARCON A R, et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(5): 1571-1576. DOI:10.1007/s00216-011-5181-2.
- [51] RODRIGUES H, ROLAZ J, FRANCO-LUESMA E, et al. How the country-of-origin impacts wine traders' mental representation about wines: a study in a world wine trade fair[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109480. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109480.
- [52] GRIBOFF J, HORACEK M, WUNDERLIN D A, et al. Differentiation between Argentine and Austrian red and white wines based on isotopic and multi-elemental composition[J]. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2021, 5: 657412. DOI:10.3389/fsufs.2021.657412.
- [53] BONELLO F, CRAVERO M C, DELL'ORO V, et al. Wine traceability using chemical analysis, isotopic parameters, and sensory profiles[J]. *Beverages*, 2018, 4(3): 54. DOI:10.3390/beverages4030054.
- [54] WU Hao, LIN Guanghui, TIAN Ling, et al. Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2021, 339: 127760. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127760.
- [55] 李学民, 贾光群, 王蕾, 等. 元素分析-同位素比值谱法测定葡萄酒中乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值[J]. *分析化学*, 2014, 42(1): 99-103.
- [56] HORACEK M, OGRINC N, MAGDAS D A, et al. Isotope analysis (^{13}C , ^{18}O) of wine from Central and Eastern Europe and Argentina, 2008 and 2009 vintages: differentiation of origin, environmental indications, and variations within countries[J]. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2021, 5: 638941. DOI:10.3389/fsufs.2021.638941.
- [57] CHRISTOPH N, HERMANN A, WACHTER H. 25 Years authentication of wine with stable isotope analysis in the European Union-Review and outlook[J]. *BIO Web of Conferences*, 2015, 5: 02020. DOI:10.1051/bioconf/20150502020.
- [58] CALDERONE G, NAULET N, GUILLOU C, et al. Characterization of European wine glycerol: stable carbon isotope approach[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(19): 5902-5906. DOI:10.1021/jf049658c.
- [59] CABAÑERO A I, RECIO J L, RUPÉREZ M. Simultaneous stable carbon isotopic analysis of wine glycerol and ethanol by liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(2): 722-728. DOI:10.1021/jf9029095.
- [60] 曹刚红. 葡萄酒的分离分析和产地识别研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2019: 39-48. DOI:10.27321/d.cnki.gszdu.2019.000331.
- [61] JUNG J, JAUFMANN T, HENER U, et al. Progress in wine authentication: GC-C/P-IRMS measurements of glycerol and GC analysis of 2,3-butanediol stereoisomers[J]. *European Food Research and Technology*, 2006, 223(6): 811-820. DOI:10.1007/s00217-006-0274-4.
- [62] 李学民, 贾光群, 曹彦忠, 等. 液相色谱-同位素比值谱法同时测定葡萄酒中甘油和乙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值[J]. *色谱*, 2013, 31(12): 1201-1205. DOI:10.3724/SP.J.1123.2013.07027.
- [63] COSTANTINI E A C, PELLEGRINI S, BUCELLI P, et al. Mapping suitability for Sangiovese wine by means of $\delta^{13}\text{C}$ and geophysical sensors in soils with moderate salinity[J]. *European Journal of Agronomy*, 2010, 33(3): 208-217. DOI:10.1016/j.eja.2010.05.007.
- [64] 李娜. 户太8号桃红葡萄酒关键香气物质及其呈香机制研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2022: 1-13. DOI:10.27409/d.cnki.gxbnu.2022.000588.

- [65] WEI R, DING Y, CHEN N, et al. Diversity and dynamics of microbial communities during spontaneous fermentation of Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) from different regions of China and their relationship with the volatile components in the wine[J]. Food Research International, 2022, 156: 111372. DOI:10.1016/j.foodres.2022.111372.
- [66] JIANG B, SUN Z Y. Phenolic compounds, total antioxidant capacity and volatile components of Cabernet Sauvignon red wines from five different wine-producing regions in China[J]. Food Science and Technology, 2018, 39: 735-746. DOI:10.1590/fst.07818.
- [67] 吴浩, 谢丽琪, 靳保辉, 等. 气相色谱-燃烧-同位素比率质谱法测定葡萄酒中5种挥发性组分的碳同位素比值及其在产地溯源中的应用[J]. 分析化学, 2015, 43(3): 344-349.
- [68] COLOMBO C, AUPIC C, LEWIS A R, et al. *In situ* determination of fructose isomer concentrations in wine using ^{13}C quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(38): 8551-8559. DOI:10.1021/acs.jafc.5b03641.
- [69] JAKABOVÁ S, FIKSELOVÁ M, MENDELOVÁ A, et al. Chemical composition of white wines produced from different grape varieties and wine regions in Slovakia[J]. Applied Sciences, 2021, 11(22): 11059. DOI:10.3390/app112211059.
- [70] ROBLES A, FABJANOWICZ M, CHMIEL T, et al. Determination and identification of organic acids in wine samples. Problems and challenges[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 120: 115630. DOI:10.1016/j.trac.2019.115630.
- [71] AKAMATSU F, SHIMIZU H, IGI Y, et al. Prediction method for determining the carbon stable isotopic composition of berry sugars in the original must of Chardonnay wines[J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130854. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130854.
- [72] 张佩敏, 钟其顶, 王道兵, 等. 酒石酸作为碳同位素内源标志物在食品掺假检测中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(8): 258-264. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.016434.
- [73] 赵孔祥, 高健会, 宓捷波, 等. GC-C-IRMS测定葡萄酒中6种风味物质的碳同位素比值[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(4): 137-141. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2019.04.026.
- [74] 金新宇. 基于GC-IRMS等技术甄别赤霞珠葡萄酒和核桃油[D]. 上海: 上海交通大学, 2019: 20-39. DOI:10.27307/d.cnki.gsjtu.2019.004817.
- [75] CAMIN F, DORDEVIC N, WEHRENS R, et al. Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 853: 384-390. DOI:10.1016/j.aca.2014.09.049.
- [76] RACOB, DOTSIKA E, POUTOUKIS D, et al. O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 588-594. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.043.
- [77] PERINI M, ROLLE L, FRANCESCHI P, et al. H, C, and O stable isotope ratios of passito wine[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(25): 5851-5857. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02127.
- [78] TARDAGUILA J, DIAGO M P, BALUJA J, et al. Isotope composition of wine as indicator of terroir spatial variability[C]// VIII International Terroir Congress. 2010: 40-46.
- [79] MONAKHOVA Y B, GODELMANN R, HERMANN A, et al. Synergistic effect of the simultaneous chemometric analysis of ^1H NMR spectroscopic and stable isotope (SNIF-NMR, ^{18}O , ^{13}C) data: application to wine analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 833: 29-39. DOI:10.1016/j.aca.2014.05.005.
- [80] LEDER R, PETRIC I V, JUSUP J, et al. Geographical discrimination of Croatian wines by stable isotope ratios and multielemental composition analysis[J]. Frontiers in Nutrition, 2021, 8: 625613. DOI:10.3389/fnut.2021.625613.
- [81] COSTINEL D, TUDORACHE A, IONETE R E, et al. The impact of grape varieties to wine isotopic characterization[J]. Analytical Letters, 2011, 44(18): 2856-2864. DOI:10.1080/00032719.2011.582546.
- [82] SU Y Y, GAO J, ZHAO Y F, et al. Geographical origin classification of Chinese wines based on carbon and oxygen stable isotopes and elemental profiles[J]. Journal of Food Protection, 2020, 83(8): 1323-1334. DOI:10.4315/JFP-19-499.