

SNIF-NMR 和 IRMS 技术在葡萄酒质量评价中的初步研究

蒋 露^{1,2}, 薛 洁², 林 奇¹, 王异静²

1(云南农业大学 食品科学技术学院, 云南 昆明, 650201)

2(中国食品发酵工业研究院, 北京, 100027)

摘 要 利用 SNIF-NMR 和 IRMS 技术测定葡萄酒中稳定性同位素 D/H 和 $^{18}O/^{16}O$ 的比值。结果表明, 通过测定乙醇分子中甲基位 (D/H)_I 和次甲基位点 (D/H)_{II} 的含量, 可判断葡萄酒在酿造前是否进行了加糖操作, 而通过测定葡萄酒水分中 $^{18}O/^{16}O$ 的比值, 可鉴别全汁葡萄酒和半汁葡萄酒。研究结果为中国葡萄酒的质量评价提供了一种新的技术手段。

关键词 SNIF-NMR, IRMS, 葡萄酒, 稳定同位素分析

近年来, 我国葡萄酒行业发展十分迅速, 行业标准也逐渐与世界接轨, 但是由于高端检测手段的缺失, “半汁葡萄酒”、“调配型葡萄酒”或在较差年份的葡萄汁里加糖发酵, 却冠以“年份酒”美名进行销售等假冒伪劣现象仍猖獗地充斥着我国葡萄酒市场。由于普通的检测方法对这些掺假行为不能进行有效的鉴别, 使“全汁葡萄酒”、“年份酒”、“原产地酒”等标准成为空头之谈。因此, 建立一种能有效鉴别“全汁葡萄酒”、“年份酒”的方法成为葡萄酒业内人士的当务之急。

稳定同位素分析技术是一种十分有效的分析工具, 尤其在食品和饮料保真鉴定领域尤为重要^[1]。在葡萄酒领域, 最早作为官方方法的同位素分析技术为点特异性天然同位素分馏核磁共振技术 (SNIF-NMR), 该方法于 1990 年被欧共体 (EC) 作为一种国际通用的葡萄酒分析方法所采用^[2], 它通过分析葡萄酒乙醇分子中甲基 (D/H)_I 和次甲基位点 (D/H)_{II} 的差异, 从而鉴别葡萄酒酿造过程中是否人为进行了加糖、调酒度等不允许的操作。

除 SNIF-NMR 技术外, 同位素质谱仪测定技术 (IRMS) 也是一种快速准确的同位素测定方法^[1]。与 SNIF-NMR 技术相比, 同位素质谱仪可以进行少量样品的同位素测定和区分, 精确测量同位素含量; 而点特异性核磁共振技术可以确定同位素在分子中的具体位置。这 2 种技术的联合使用可以获得多元素多方位的信息, 从而解决更复杂的掺假问题^[1]。

同位素分析技术已被法国等欧洲许多国家应用

于葡萄酒的掺杂检测中, 但我国在此方面还未开展工作, 因此将同位素分析技术应用于葡萄酒的研究中是我国葡萄酒发展的趋势。本研究初步分析了 SNIF-NMR 技术的相关参数及 SNIF-NMR 和 IRMS 技术在我国葡萄酒质量评价中的可行性, 以期为实现葡萄酒行业的有效监管, 促进葡萄酒生产和市场向规范化发展奠定基础。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 葡萄酒样品

赤霞珠和霞多丽葡萄品种, 来自于中国河北怀来产区, 实验室自制葡萄酒样品。

1.1.2 仪器与设备

Bruker 400 型核磁共振波谱仪; MAT-253 型同位素比质谱仪 (测量精度优于 0.02%); 酒精分馏装置 (70 cm 高刺型分馏柱, 无填料)。

1.1.3 主要化学试剂

四甲基脲 (TMU): 购于比利时欧洲标准物质质量研究院。

平均标准海洋水 (V-SMOW): 国际原子能机构 (IAEA) 提供。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

酿造工艺: 参考李华《葡萄酒工艺学》中红、白葡萄酒的酿造工艺^[3], 试验处理包括:

(1) 外加糖处理: 在红、白葡萄汁中分别添加不同含量的甘蔗糖和甜菜糖, 梯度为 10 g/L、18 g/L、36 g/L 和 54 g/L。

(2) 加水处理: 在红、白葡萄汁分别添加不同含量

第一作者: 硕士研究生 (薛洁为通讯作者)。

收稿日期: 2008-08-20, 改回日期: 2008-09-10

的水,水的梯度为 20%,40%,50%,加水后补糖到相同浓度。

1.2.2 葡萄酒中乙醇和水的提取

1.2.2.1 乙醇的提取^[2]

参照 EU 官方方法,将葡萄酒样品装入 250 mL 圆底烧瓶中,置于不断回流的蒸馏仪器上,在 78.0~78.2℃ 收集沸腾的液体,如果蒸馏过程中温度超过 78.5℃,中断收集 5 min,当温度达到 78℃ 时再重新收集蒸馏液体。收集的酒精样品纯度在 90% 以上,回收率在 92% 以上。

1.2.2.2 水的提取^[2]

将蒸馏后的葡萄酒残渣,在 100℃ 下继续蒸馏,收集葡萄酒中的水分,对水分中的同位素进行检测。

2 样品分析

2.1 SNIF-NMR 检测

2.1.1 原理

由于植物代谢类型的不同,在葡萄汁发酵前添加外源糖,生成的乙醇会发生氘的同位素分馏现象,氘同位素会在以下 4 个位置重新分布^[4]:甲基位($\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$)、次甲基(CH_3CHDOH)、羟基位($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$)和水分子(HOD),这种分布特点被称为点特异性同位素分布,SNIF-NMR 技术可以检测出乙醇分子特定位置上氘的相对浓度^[4],如图 1 所示。

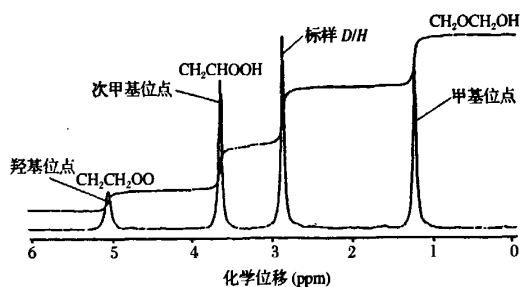


图 1 葡萄酒乙醇分子 H-NMR 分析图谱

图 1 中不同峰代表乙醇分子中不同位点 D/H 的比值,分析时通过添加 1 个已知 D/H 含量的内标物质,从而计算出葡萄酒乙醇分子各位点的 D/H 含量^[5]。

2.1.2 NMR 检测样品的准备^[2]

准确称取 1.2.2.1 中制得的乙醇溶液 3.2 mL (精确至 0.1 mg),加入 1.3 mL TMU (精确至 0.1 mg),混匀,取 450 μL 供 NMR 分析。

2.1.3 NMR 检测条件^[4]及计算公式

磁场强度 400 MHz;共振频率 61.2 MHz;扫描

宽度 1 200 Hz;检测时间 6.8 s;累计采样次数 2 043 次。

D/H 比值按公式计算^[2,6,7]:

$$(D/H)_I = 1.5866 \cdot \frac{H_{\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}}}{H_{\text{TMU}}} \cdot \frac{m_{\text{TMU}}}{m_{\text{酒精}}} \cdot \frac{(D/H)_{\text{TMU}}}{t}$$

$$(D/H)_II = 2.3799 \cdot \frac{H_{\text{CH}_3\text{CHDOH}}}{H_{\text{TMU}}} \cdot \frac{m_{\text{TMU}}}{m_{\text{酒精}}} \cdot \frac{(D/H)_{\text{TMU}}}{t}$$

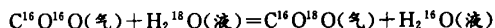
$$R = 3 \cdot \frac{H_{\text{CH}_3\text{CHDOH}}}{H_{\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}}} = 2 \cdot \frac{(D/H)_{II}}{(D/H)_I}$$

其中 t 为样品的乙醇体积分数。

2.2 IRMS 检测

2.2.1 原理

由于蒸腾作用,植株中重同位素富集,使植物自身水分子中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的含量相对自来水、地表水要高,如果在酿造期间外加水,其 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值会降低,因此通过测定葡萄酒中水分子 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值,可鉴别葡萄酒在生产过程中是否加水。目前测定 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值主要利用 IRMS 技术。同位素质谱仪通过测 CO_2 中离子质量 $m/z46(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})$ 和 $m/z44(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})$ 比值的变化来判断水中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位素的含量^[9],主要反应如下:



2.2.2 结果计算

样品中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的相对含量可用 δ 来表示^[8]:

$$\delta/\text{‰} = 100 \times [R_{\text{样品}} - R_{\text{SMOW}}]/R_{\text{SMOW}}$$

其中 SMOW 为国际标准参考值。

3 结果与分析

3.1 SNIF-NMR 技术样品采集次数的选择

SNIF-NMR 方法的精密性与信噪比直接相关,而信噪比的高低又与采集次数密切相连。在测量 NMR 信号的同时,由于仪器的电子元件及样品本身产生的噪音也同样被接收线圈检测到,为了得到适当信噪比的图谱我们一般可以增加扫描次数以达到要求的信噪比 (S/N)。扫描次数每增加 n 次,信号强度相应增加 n 倍,噪音增加 \sqrt{n} 倍,从而使信噪比增加了 \sqrt{n} 倍。由于 SNIF-NMR 分析是在氘天然丰度水平下进行的,因此高的信噪比就成了该分析的前提,从而合理地选择采集次数,以达到较高的信噪比,确保该分析具有较高的精密性,成为本试验的研究要点之一。本试验参考国外文献报道,研究了 1.5K、2.0K 两个采集次数对检测结果的影响,结果如表 1 所示。

表 1 样品不同采集次数对 R 值及信噪比的影响 (n = 5)

样品名称	采集次数	检测结果 ($R = 3h_{\text{II}}/h_{\text{I}}$)					平均 R 值	RSD/%
		1	2	3	4	5		
样品 1	1536	2.168	2.141	1.918	2.442	2.552	2.244	11.29
样品 2	1536	2.361	2.159	1.975	2.038	2.351	2.1768	8.11
样品 1	2043	2.176	2.202	2.174	2.209	/	2.19	0.82
样品 2	2043	2.384	2.456	2.402	2.42	/	2.415	1.27

从表 1 可以看出,当采集次数为 2K(2 043 次)时,样品重复检测的精密度明显高于采集 1.5K 的样品,当重复采集 2 043 次后,样品的精密度已小于 2%,因此本实验最佳样品采集次数为 2 043 次,在该采集次数下,仪器的信噪比达到了 150 以上。

3.2 SNIF-NMR 方法精密度和准确度的研究

图 1 显示,SNIF-NMR 技术可测出乙醇分子中不同位点的 D/H 比值,为了比较不同样品间的差异,国际上常用 R 值来表示不同样品中 D/H 比值特征^[4],R 值的计算公式如 2.1.3 所示。本实验用 NMR 仪器测定了 3 个不同的葡萄酒乙醇样品,每个样品重复测定 4 次,结果如表 2 所示。

表 2 三个葡萄酒乙醇样品 R 值检测结果

样品名称	检测结果 ($R = 3h_{\text{II}}/h_{\text{I}}$)				平均值	RSD/%
	1	2	3	4		
样品 1	2.176	2.202	2.174	2.209	2.19	0.82
样品 2	2.384	2.456	2.402	2.42	2.415	1.27
样品 3	2.473	2.46	2.548	2.531	2.503	1.72

从表中数据可以看出,3 个样品 R 值的相对标准偏差在 0.82%~1.72%,表明该方法比较准确。为了进一步验证该方法的准确度,实验中对同一样品的水分子用 NMR 和 IRMS 同时进行 D/H 检测^[9],因 IRMS 方法是一种准确度较高的方法,其检测结果常用于检测 NMR 方法的准确度,本实验的检测结果如

表 3 所示。

表 3 IRMS 和 NMR 方法检测结果比较

样品	检测对象	IRMS 结果 /mg · L ⁻¹	NMR 结果 /mg · L ⁻¹	S. D. /mg · L ⁻¹	RSD/%
干白水样	D/H	147.03	139.81	5.108	3.56

由表 3 可知,2 方法的偏差较小,说明 NMR 方法的准确度较好。

3.3 SNIF-NMR 技术在葡萄酒外加糖检测中的应用研究

按照葡萄酒酿造工艺,生产出全汁干白、干红葡萄酒和添加不同比例蔗糖和甜菜糖的葡萄酒样品,提取葡萄酒中的乙醇进行核磁共振检测,检测图谱如图 2 所示。

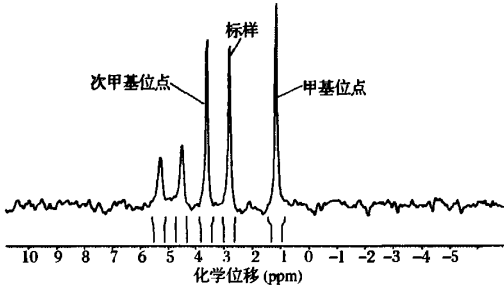


图 2 实验室酿造葡萄酒乙醇分子 H-NMR 检测图谱(未添加糖)

图 2 中峰高代表葡萄酒乙醇分子不同位点的 D/H 比值,通过对实验葡萄酒样品进行检测得知,葡萄酒乙醇分子中甲基位 (D/H)_I 的值约为 95 mg/L, (D/H)_{II} 的值约为 120 mg/L,经计算 R 值约为 2.5。如果在葡萄酒酿造过程中外加糖,检测葡萄酒乙醇分子 R 值变化,如图 3 所示。

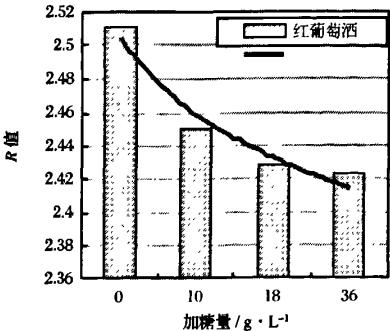
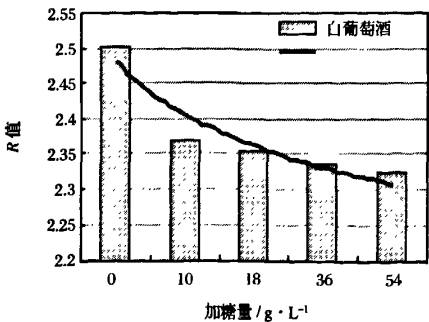


图 3 葡萄酒外加糖发酵后乙醇分子 R 值的变化

图 3 代表了在葡萄酒发酵前添加蔗糖,葡萄酒乙醇分子 NMR 检测后 R 值的变化。从图 3 可以看出,无论是白葡萄酒还是红葡萄酒,如果发酵前添加了蔗

糖,R 值均呈降低趋势,由于 R 值的大小受 (D/H)_I 和 (D/H)_{II} 比值的影响,实验分析了红葡萄酒添加不同种类的糖后乙醇不同位点 D/H 比值的变化,结果

如表 4 所示。

表 4 不同处理红葡萄酒 NMR 检测结果

样品	n	(D/H) _I	(D/H) _{II}	R
		/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	
干红	3	96.92(1.44)	121.65(0.20)	2.503(0.043)
加 10g/L 蔗糖	3	99.48(1.52)	121.86(0.41)	2.4499(0.038)
加 18g/L 蔗糖	3	99.92(1.39)	121.61(0.59)	2.4341(0.045)
加 36g/L 蔗糖	3	100.21(1.47)	121.02(0.43)	2.4153(0.039)
加 10g/L 甜菜糖	3	94.27(1.64)	121.34(0.35)	2.5713(0.051)
加 18g/L 甜菜糖	3	93.83(1.49)	121.92(0.28)	2.5936(0.048)

注：() 数据为样品间的标准偏差 S. D.

表 4 结果显示,葡萄酒发酵前外加糖,无论是蔗糖还是甜菜糖,次甲基位的 D/H 比值在 121 mg/L 左右,基本保持不变;而添加蔗糖的酒样甲基位呈增加趋势,从 96.92 mg/L 增加到了 100.21 mg/L,由于甲基位的变化导致添加蔗糖的葡萄酒 R 值呈降低趋势,从 2.503 降低到 2.4153;而添加甜菜糖的样品甲基位呈增加趋势,该结论与澳大利亚的 Carsten Faulh 报道一致^[5]。

根据光合作用途径的不同,植物被分成了 C₃ 和 C₄ 两大类,大多植物,包括葡萄、甜菜、大米等都属于 C₃ 植物^[10],它们固定大气中的 CO₂,通过 1,5-二磷酸核酮糖的羧基连接 2 分子的磷酸核酮糖,该过程伴随着很强的同位素作用。另外一类就是所说的 C₄ 植物,包括甘蔗和玉米,通过固定磷酸烯醇式丙酮酸的羧基,生成草酸,在这个过程中,几乎没有同位素变化。这种不同植物来源的糖可影响发酵后酒精分子中氘的分布。研究表明,葡萄酒乙醇分子中甲基位 (D/H)_I 含量在很大程度上取决于发酵糖的氘含量,它代表着糖的植物来源,因此利用核磁共振技术分析乙醇分子中不同位点的 ²H 含量,可鉴别酿酒原料的种类以及葡萄酒在发酵前是否添加了外源物质(如甜菜糖、甘蔗糖、玉米糖等)。

3.4 IRMS 技术在葡萄酒外加水检测中的应用研究

1980 年代,根据我国葡萄酒行业现状及市场消费需求,市场上出现了具有中国特色的半汁葡萄酒,虽然从 2004 年 7 月 1 日起,国家明文废止了《半汁葡萄酒》行业标准,但由于缺乏有效的检测手段,少数生产企业在经济利益的驱动下,仍使半汁葡萄酒继续猖獗的流通在市场中。针对这种情况,本实验研究了 IRMS 技术在全汁、半汁葡萄酒鉴定中的应用情况,实验参照 1.2.1 的酿造工艺,生产出不同加水比例的葡萄酒,利用 NMR 和 IRMS 技术检测各葡萄酒样品乙醇样品中 D/H 同位素和水分子中 ¹⁸O/¹⁶O 同位素

的变化,但 NMR 检测结果各处理间无显著差异,说明外加水对乙醇分子 D/H 值无影响,而 IRMS 检测结果处理间存在显著差异,结果见表 5。

表 5 葡萄酒 ¹⁸O/¹⁶O 值检测结果

样品	检测对象	标准物质	δ ¹⁸ O/‰	精密度 σ/‰
纯净水	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-8.129	0.006
全汁白葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-1.657	0.008
加 20% 水葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-2.936	0.004
加 40% 水葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-4.936	0.005
加 50% 水葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-6.885	0.006
加 20% 水再补平糖发酵葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-4.383	0.004
加 40% 水再补平糖发酵葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-6.374	0.005
加 50% 水再补平糖发酵葡萄酒	¹⁸ O/ ¹⁶ O	VSMOW	-7.602	0.007

表 5 中数据显示,全汁干白葡萄酒与纯净水的 ¹⁸O/¹⁶O 含量明显不同,纯净水的 δ¹⁸O‰ 为 -8.129,而葡萄酒水分中 δ¹⁸O‰ 为 -1.657,因此如果葡萄酒生产过程中外加水,则一定会影响发酵后葡萄酒水分中 ¹⁸O/¹⁶O 的比值,实验结果也证明如此,如果葡萄酒在生产过程中外加水,则发酵结束后葡萄酒水分的 δ¹⁸O‰ 值介于全汁葡萄酒和纯水之间,加水量越多,该值越低,所以利用 IRMS 检测氧稳定同位素的方法是鉴定全汁葡萄酒最有效的方法。

但是葡萄酒中水分除葡萄果实自身含有的水分外,还有发酵过程中产生的水分,本研究在葡萄汁中加水后,再用蔗糖将葡萄汁中糖调整到与对照相同的糖度,测发酵后葡萄酒水分中 ¹⁸O/¹⁶O 的含量,结果表明加水后补糖影响葡萄酒水分中 δ¹⁸O‰ 值的大小,在相同加水量的情况下,补糖发酵酒比未补糖酒 ¹⁸O/¹⁶O 含量低,因此如果在葡萄酒发酵前进行加水或加糖操作,发酵后葡萄酒水分中 ¹⁸O/¹⁶O 的含量均低于全汁发酵葡萄酒的含量,但是由于外加糖可通过 NMR 方法来鉴定,因此将 NMR 技术和 IRMS 技术结合使用,是鉴别目前国内葡萄酒市场中造假行为最有效的手段。

4 结 论

本研究首次将 SNIF-NMR 和 IRMS 技术应用于我国葡萄酒的质量分析中,确定了 SNIF-NMR 技术的技术参数。研究结果证明该方法精密度、准确度都较高,通过分析葡萄酒乙醇分子中甲基和次甲基位点 D/H 含量的差异,从而可鉴别葡萄酒酿造过程中是否人为进行了加糖、调酒度等不允许的操作,为年份酒的鉴别提供了技术支持。

IRMS 技术通过测定水分中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的含量,可鉴别葡萄酒在酿造过程中是否外加了水,本实验表明,只要葡萄酒酿造期间外加了水,则葡萄酒水分中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值会发生明显降低,因此 IRMS 技术可成为鉴别全汁、半汁葡萄酒的方法。

天然同位素分析技术是一种国际通用的酒类产品分析方法,在葡萄酒及蒸馏酒中普遍应用,欧共体各国家通过分析葡萄酒中 C、H、O 同位素信息,建立了一个“葡萄酒数据银行”,记录了不同年份、不同地区、不同品种的葡萄酒同位素信息^[10],通过分析酒样中各同位素的含量,然后与数据银行中的数据进行对比,从而为葡萄酒产地、年份、品种的判别提供依据^[11]。我国加入世界贸易组织已经多年,各方面的标准将逐渐与国际接轨,同位素分析技术作为国际通用的葡萄酒分析方法,在我国葡萄酒标准体系中仍为空白,为了使我国葡萄酒市场健康发展,缩短与世界葡萄酒发达国家的差距,建立我国葡萄酒同位素分析技术具有非常重要的意义。

参 考 文 献

- 1 Eric Jamin, Karine Wietzerbin. Multielement, multicomponent, and multisite isotopic profiling for food and beverage authentication[J]. Application Note, 2003, (1): 24~25
- 2 EC Regulation 2676/90. Detecting enrichment of grape musts, concentrated grape musts, rectified concentrated grape musts and wines by application of nuclear magnetic resonance of deuterium (SNIF-NMR) [J]. Eur Comm, 1990, L272(33): 64~73
- 3 李 华. 葡萄酒酿造工艺[M]. 陕西: 天则出版社, 1995
- 4 Jeffrey L Cross, Thomas N Gallaher, James J Leary. The application of site-specific natural isotope fractionation-nuclear magnetic resonance (SNIF-NMR) to the analysis of alcoholic beverages[J]. The Chemical Educator, 1998, 3 (5): 235~240
- 5 Carsten Fauhl, Reiner Wittkowski. Oenological influences on the D/H ratios of wine ethanol[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(9): 3 979~3 984
- 6 Gules G Martin, Roger Wood. Detection of added beet Sugar in concentrated and single strength fruit juices by Deuterium Nuclear Magnetic Resonance (SNIF-NMR Method): collaborative study[J]. Journal of AOAC International, 1996, 79(4): 917~928
- 7 Ambrogio Monetti, Fabiano Reniero, Giuseppe Versini. Interregional and interannual variability of ethanol site-specific deuterium content in Italian wines [J]. Lebensm Unters Forsch, 1994, 199: 311~316
- 8 EC Regulation n° 822/96. Determination of the Isotopic Ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of the Water Content in Wines [J]. Eur Comm, 1996, L117: 10~12
- 9 Grard Martin, Norbert Naulet. Precision, accuracy and referencing of isotope ratios determined by nuclear magnetic resonance[J]. Fresenius Z Anal Chem, 1986, 332: 648~651
- 10 牛生洋. 葡萄酒及葡萄产品的同位素分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2004, (4): 52~53
- 11 Nives Ogrinc, Iztok Jože Košir, Mitja Kocjancic, et al. Determination of authenticity, regional origin, and vintage of Slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR analyses [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(3): 1 432~1 440

The Preliminary Research on Evaluation of Wine Quality by SNIF-NMR and IRMS Methods

Jiang Lu^{1,2}, Xue Jie², Lin Qi¹, Wang Yijing²

1(The Faculty of Food Science and Technology of Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

2(China National Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100027, China)

ABSTRACT SNIF-NMR and IRMS methods were used to determine the stable isotopic ratios of D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of wine. The results showed that the deuterium/hydrogen (D/H) ratios of the methyl (D/H)_I and methylene (D/H)_{II} sites of ethanol in wine enabled discrimination between natural and sugar enriched wines, and the values of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of wine water can make possible differentiation between natural and watering wines. The research provided a new technical means for evaluating Chinese wine quality.

Key words SNIF-NMR, IRMS, wine, stable isotopes analysis