

Isotooppianalyysit väkevien alkoholijuomien ja viinien aitoustutkimuksissa

Pekka Lehtonen

Alkon laboratorionjohtaja emeritus
Analyttisen kemian dosentti



Mukana EU-työryhmässä FOOD ANALYSIS USING ISOTOPIC TECHNIQUES

Ohjaajana Mark Artalan gradutyössä: SNIF-NMR väkevien juomien aitoustutkimuksissa

E. Sonninen, & P. Lehtonen: Oxygen isotope ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of wine waters, OIV SCMA

Kirja: H. Dietrich, H. Otteneder & R. Wittkowski (2019): Analytik des Weines, untersuchen und bewerten. Eugen Ulmer KG.

Alkoholijuomien aitoustutkimukset

- Usein yksinkertaiset kemialliset analyysit, ja niiden vertailu aidon tuotteen kanssa, ovat riittäviä.
- Pullon merkintöjen ja ominaisuuksien tarkastele paljastaa usein laittoman tuotteen.
- Väärennetyissä väkevissä kirkkaissa juomissa on usein epäpuhtauksia.
- Vodkan veden ionikoostumuksen tulee vastata käytetyn veden ionikoostumusta.
- Valmistajat voivat lisätä tuotteeseensa markkeriksi pienen määrän mautonta ja väritöntä sallittua elintarviketta.



Isotooppianalyyset tarvitaan selvittämään

- alkoholin valmistuksen raaka-aineet – peruna, vilja, sokeriruoko, maissi, hedelmät....



- Alkoholijuoman veden alkuperä H_2O

- Kuplajuoman hiilidioksidin alkuperä



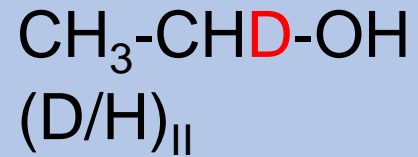
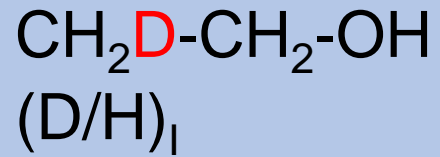
Väkevien juomien ja viinien isotooppianalyysit Suomessa

Alkon, viranomaisten ja Altian (nyk. Anora) yhteishankkeessa selvitettiin vodkan isotooppianalyysejä yhteistyössä Helsingin yliopiston orgaanisen kemian laboratorion kanssa.

Alko on osallistunut myös viinien isotooppianalyyseihin

SNIF-NMR (Site-specific natural isotope fractionation with nuclear magnetic resonance)

- Menetelmä perustuu luonnollisten isotooppipitoisuuksien mittaamiseen näytteestä
 - tässä tutkimuksessa kohteena etanolimolekyyli
- Deuterium on jakautunut maapallolla epätasaisesti (0,015 %)
 - veden kiertokulku → kasvit → kasvien yhteyttämistuotteet (sokerit) → etanoli
- Etanolimolekyylin metyyli- ja metyleeniryhmien sisäiset deuteriumpitoisuudet (ppm) saadaan selville

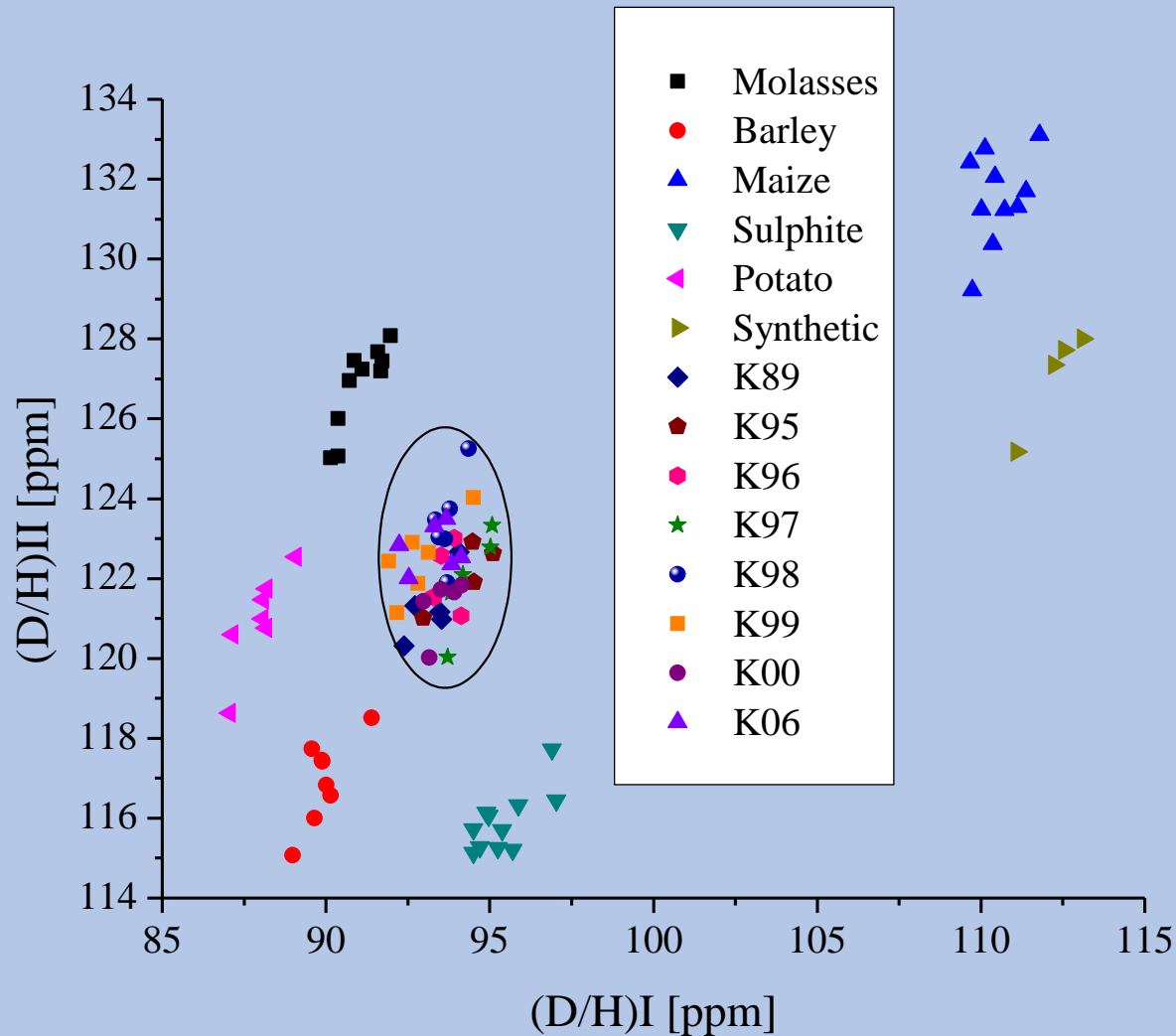


D/H arvot eri raaka-aineista tehdystä etanolista

	(D/H) _I	ppm	(D/H) _{II}	ppm
• Vilja	96-99		121-124	
• Juurikassokeri	91-93		116-120	
• Ruokosokeri	108-110		127-130	
• Peruna	93-95		124-126	
• Hedelmät	97-104		125-131	
• Viinirypäleet (Eurooppa)	99-105		125-132	
• Synteettinen alkoholi	123-124		138-139	

Eri raaka-aineista valmistettujen väkevien juomien alkoholin deuteriumpitoisuuksia.

K: Koskenkorvan eri vuosikerrat. Koskenkorva on tehty suomalaisesta ohrasta

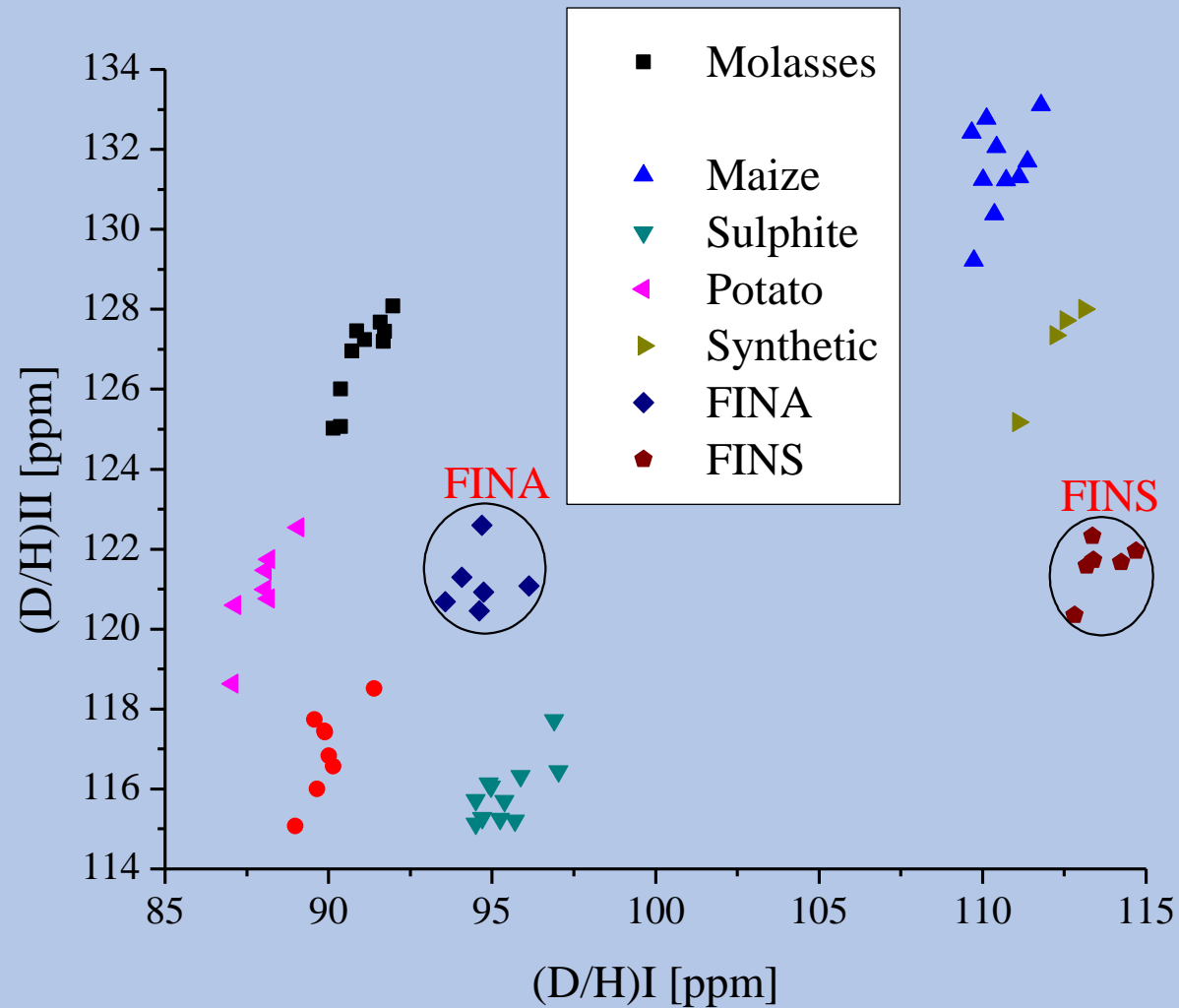


SNIF-NMR (*Site-specific natural isotope fractionation with nuclear magnetic resonance*)

Artala, M., 2007, Maisterintutkielma Orgaanisen kemian laboratorio, Helsingin yliopisto, 138 ss.



Aito (FINA) ja väärennetty (FINS) Finlandia vodka



Viinien isotooppitutkimukset

- Tuotantovuosikerta oli helppo määrittää ydinkokeiden aiheuttamien isotooppien avulla alkaen 1945 aina 1980 luvulle asti.
- Tsernobylin laskeumat 1986 eivät menneet juurikaan alkoholijuomiin.



Viinin maantieteellinen alkuperä

- Mitataan etanolimolekyylin hiileen liittyvien vety/deuterium atomien suhdetta. Esimerkiksi Italiassa suhde muuttuu lineaarisesti etelästä pohjoiseen.
- Kuohuviineihin käymisteitse ja synteettisen/fossiilisesta materiaalista valmistetun CO₂ tunnistaminen ¹³C/¹²C suhteesta tai ¹⁴C pitoisuuden avulla.

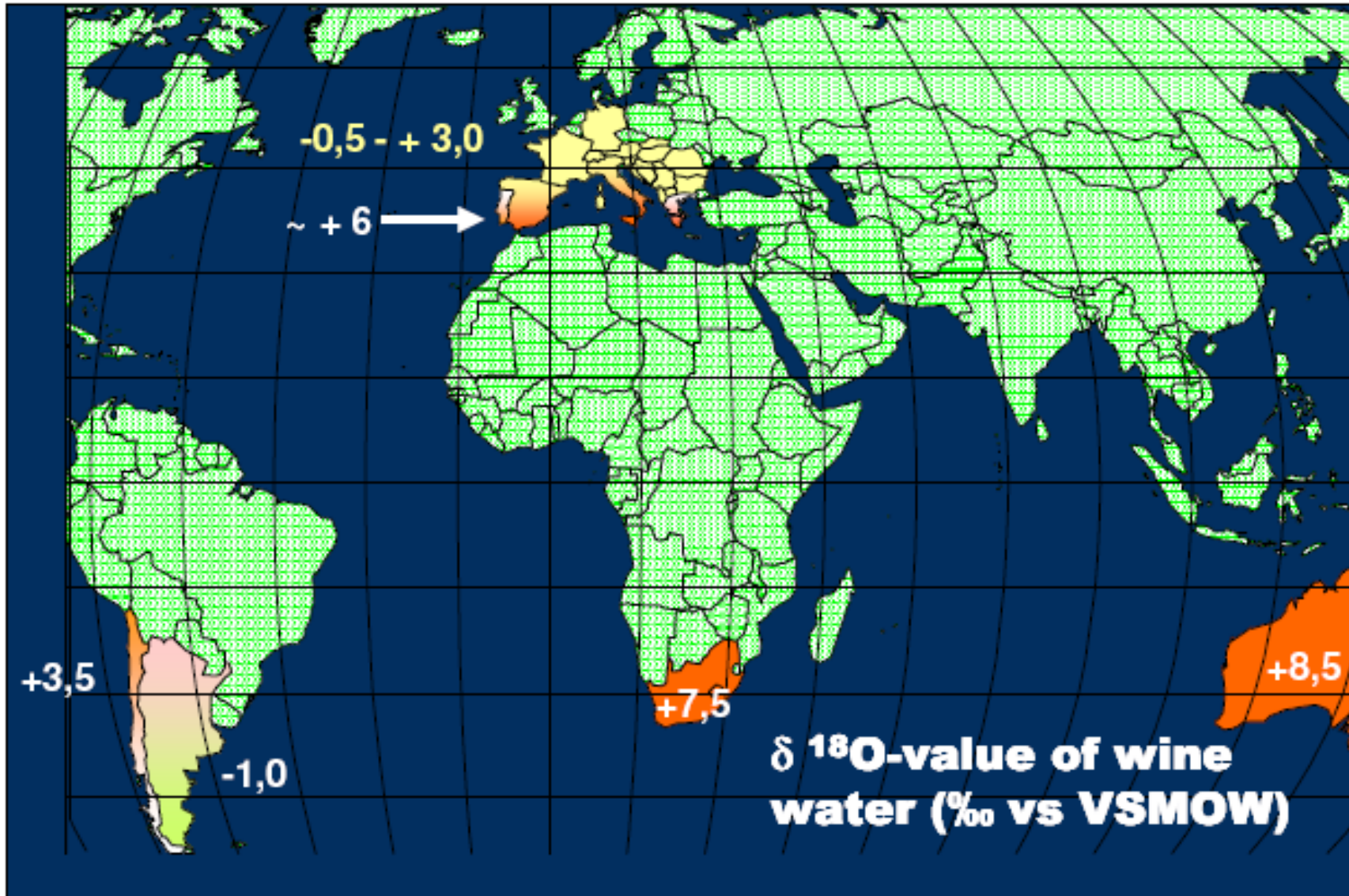
Oxygen isotope ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of wine waters

Eloni Sonninen, Dating Laboratory, University of Helsinki, Finland

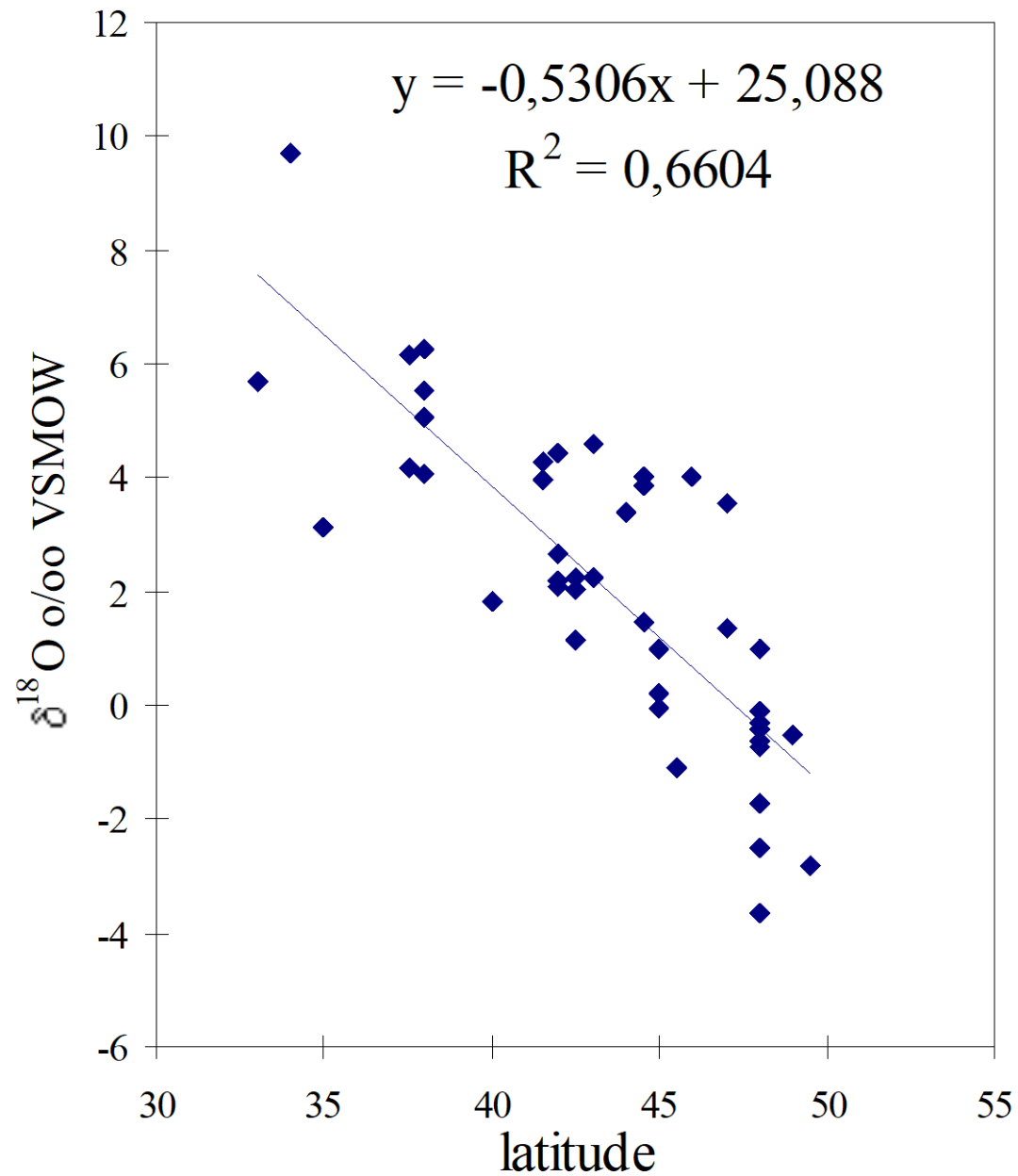
Pekka Lehtonen, Alcohol Control Laboratory, Alko Inc., Finland

- Viinin veden hapen isotooppisuhde $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ on indikaattori, jota käytetään viinien alkuperän ja aitouden jäljittämiseen. Aitouden määrittäminen perustuu siihen, että rypäleveden (eli viiniveden) happi-isotooppisuhde eroaa kasvin hyödyntämän veden suhteesta kasvin lehdistä ja rypäleistä tapahtuvan haihdutuksen vuoksi.
- Haihdutus suosii vesimolekyylejä, joiden höyryfaasissa on kevyempiä isotooppeja, jotka rikastuvat raskaammin nestefaasissa, ja näin ollen viiniveden $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -suhde on korkeampi kuin kasvin ottamassa vedessä.
- Jos viini on väärennetty paikallisella vedellä, isotooppisuhde viinivedessä pienenee.
- Määritykset tehtiin Finnigan MAT Delta-E mass spektrometrillä

Fig. 5: Map with $\delta^{18}\text{O}$ value of wine water



C.Fauhl-Hassek:
Trends in wine
authentication.
Bundesinstitut für
Risikobewertung,
Berlin



53 viiniä (50 Euroopasta ja yksi Turkista, Israelista ja Libanonista). Viinivesien $\delta^{18}\text{O}$ -arvot viinitarhojen leveysasteella.

- Viinien ja väkevien juomien (vodka, viski, brandyt) isotooppianalyyseistä on runsaasti tieteellisiä julkaisuja myös viime vuosilta.

