

Изучение особенностей сульфитосвязывающей способности различных типов вин

Тимофеев Р.Г.[✉], Вьюгина М.А.

Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН, г. Ялта, Республика Крым, Россия

[✉]Russ1970@mail.ru

Аннотация. Выявлены количественные и качественные закономерности в связывании сернистой кислоты винами с разным физико-химическим составом, исходя из анализа отношения свободной и связанной форм сернистой кислоты при внесении ее в вина различных типов и модельные системы на основе вина и глюкозы. Полученные закономерности проанализированы в рамках модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Это позволило характеризовать процесс связывания сернистой кислоты вином с использованием двух параметров: концентрации сульфитосвязывающих компонентов вина в пересчете на максимально возможное количество связываемой сернистой кислоты и константы связывания сернистой кислоты компонентами вина. Анализ подтвердил, что процесс связывания сернистой кислоты компонентами вина описывается уравнениями изотерм адсорбции Ленгмюра, что свидетельствует об термодинамической обратимости процесса связывания сернистой кислоты компонентами вина.

Ключевые слова: вино; сернистый ангидрид; SO₂-связывающая способность; ацетальдегид; кетоислоты.

Для цитирования: Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Изучение особенностей сульфитосвязывающей способности различных типов вин // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2024;26(1):81-86. DOI 10.34919/IM.2024.14.25.013.

The study of sulfite-binding capacity of different types of wines

Timofeev R.G.[✉], Vyugina M.A.

All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, Yalta, Republic of Crimea, Russian Federation

[✉]Russ1970@mail.ru

Abstract. According to the analysis of relationship between free and bound forms of sulfuric acid when introduced into wines of various types and model systems based on wine and glucose, quantitative and qualitative regularities in binding of sulfuric acid by wines with different physicochemical composition were identified. The obtained regularities were analyzed within the framework of Langmuir monolayer adsorption isotherm model. This allowed characterizing the process of sulfuric acid binding by wine using two parameters: the concentration of sulfite-binding wine components in terms of the maximum possible amount of binding sulfuric acid and the binding constant of sulfuric acid by wine components. The analysis also confirmed that the process of sulfuric acid binding by wine components is described by Langmuir adsorption isotherm equations, indicating the thermodynamic reversibility in the process of sulfuric acid binding by wine components.

Key words: wine; sulfur dioxide; SO₂-binding capacity; acetaldehyde; keto acids.

For citation: Timofeev R.G., Vyugina M.A. The study of sulfite-binding capacity of different types of wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2024;26(1):81-86. DOI 10.34919/IM.2024.14.25.013 (in Russian).

Введение

Несмотря на множество исследований в области поиска замены сернистой кислоте в виноделии, ее применение является единственным сравнительно безопасным для человека средством избирательной антибактериальной и антиоксидантной защиты компонентов сусла и вина на всех стадиях производства винодельческой продукции [1-4]. Являясь сильным восстановителем, сернистая кислота блокирует перенос электронов с субстрата на окислитель, чем предотвращается окисление субстрата в процессе ферментативного и неферментативного окисления компонентов вина, таких как этанол, фенольные вещества, винная кислота, терпеновые спирты, сахара и другие соединения, обуславливающие сортовые особенности вин и их органолептические и гигиенические показатели. При внесении сернистой кислоты

в вино происходит ее взаимодействие с компонентами вина, в результате чего она частично связывается (обратимо и необратимо). В сусле и вине сернистая кислота находится как в свободном, так и в связанном виде, вступая во взаимодействие в основном с соединениями, имеющими карбонильные группы [5]. Связанные формы сернистой кислоты образуются при ее взаимодействии с сахарами, альдегидами, кетоислотами, фенольными и другими веществами, присущими винограду и вину [6]. При этом следует различать взаимодействие с изменением степени окисления серы, что приводит к образованию сульфатов, и взаимодействие без изменения степени окисления серы, приводящее к образованию сернистых соединений, в том числе альдегидсернистой кислоты. Эти соединения являются своеобразным депо для сернистой кислоты и выступают в роли антиоксидантного буфера, поддерживающего необходимый уровень свободной сернистой кислоты, в случае уменьшения ее концентрации в процессе хранения вина [1].

Сегодня энологов интересует взаимодействие сернистой кислоты с компонентами вина в связи с проблемами органического виноградарства и виноделия, в котором лимитируется номенклатура и разрешенное количество экзогенных веществ, применяемых в процессе выращивания винограда и производства вина. Таким образом, остро назрело обоснование определения необходимых доз сульфитации в процессе производства вина, а также коррекции технологического процесса с целью их снижения [7-9]. Рассмотрение данного вопроса невозможно без количественной оценки содержания сульфитосвязывающих компонентов вина и их активности.

Существующие на настоящий момент подходы, изложенные в [10], к оценке сульфитосвязывающей способности вин, по нашему мнению, в недостаточной степени отражают количественные и качественные показатели процесса связывания сернистой кислоты компонентами вина, а больше подходят для решения практических задач по расчету доз сульфитации вин с целью поддержания заданного уровня свободной сернистой кислоты. Проведенное нами ранее исследование [11] показало, что процесс связывания сернистой кислоты белыми сухими винами хорошо описывается уравнениями изотерм адсорбции в рамках математической модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [12, 13]. Предложенный подход позволил нам оценить сульфитосвязывающую способность сухого белого вина на основе определения концентрации сульфитосвязывающих компонентов вина в пересчете на количество SO_2 , которое они могут связать, и константы связывания SO_2 компонентами вина, которая характеризует их интегральную связывающую активность по отношению к сернистой кислоте. В результате чего предложена оригинальная методика определения сульфитосвязывающей способности белых столовых вин и ее практическое приложение к расчету доз сульфитации при хранении виноматериалов. Данный подход впоследствии был также апробирован нами на других типах вин, что и является основой для написания настоящей публикации.

Целью настоящей публикации является совершенствование методологических подходов к количественной оценке сульфитосвязывающей способности вин различных типов путем изучения и математического моделирования процесса связывания сернистой кислоты компонентами вина.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования являлись сухие белые и красные, а также ликерные виноматериалы европейских сортов винограда Алиготе и Ркацителли, Бастардо магарачский, Каберне Совиньон. Всего было проанализировано свыше 80 образцов вин различного состава и возраста.

Методика экспериментальных исследований была следующая: в ряд сосудов номинальной вместимостью 100 см³ наливали пробу вина объемом 100 см³, добавляли возрастающие дозы SO_2

в диапазоне от 20 мг/дм³ до 800 мг/дм³ в форме водного раствора метабисульфита калия и герметически укупоривали. После выдержки образцов в водяной бане при температуре (50±5) °С в течение 60 минут образцы охлаждали до плюс 20 °С и определяли в пробах концентрацию свободной и связанной форм SO_2 по ГОСТ 32115-2013/(ГОСТ Р 51655-2000). Все опыты и измерения повторяли не менее чем в двух повторностях. Полученные данные исследовали в рамках предложенных математических моделей [11] связывания сернистой кислоты компонентами вина.

Результаты исследований и их обсуждение

Установлено, что по характеру зависимости содержания связанных форм SO_2 все вина можно разделить на две группы:

- 1) достигающие насыщения в области до 150 мг/дм³ свободного SO_2 ;
- 2) не достигающие насыщения SO_2 при дозах свободного SO_2 свыше 150 мг/дм³.

К первой группе относятся белые и розовые столовые вина, а также вина типа столового хереса без остаточного сахара, а ко второй – белые полусухие и полусладкие вина, красные сухие вина, красные полусухие и полусладкие, а также белые и красные ликерные вина. Рассмотрим особенности поглощения SO_2 различными типами вин.

Белые сухие вина. Типичные зависимости содержания связанных форм SO_2 для белых сухих вин, полученных по различным технологиям, и вина типа херес от концентрации свободной SO_2 в вине представлены на рис. 1.

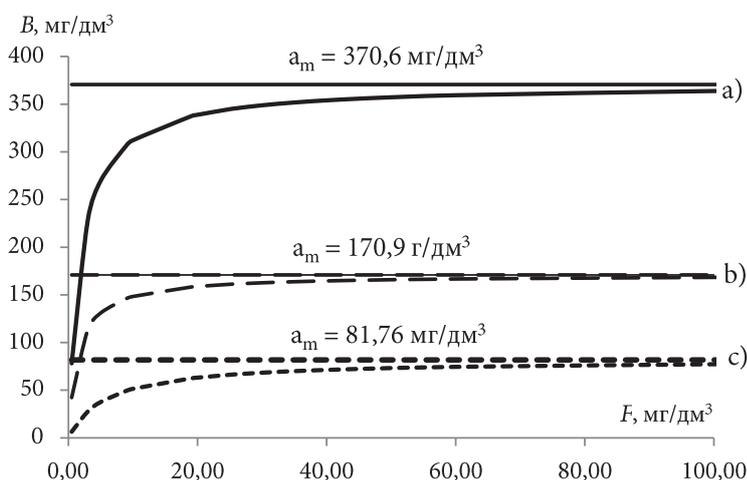


Рис. 1. Соотношение связанной (B) и свободной (F) форм SO_2 в белых сухих винах: а) вина, полученные с высокими дозами SO_2 150-200 мг/дм³ при брожении и хранении, а также вина типа столового хереса; б) экстрактивные вина, полученные с кратковременным настоем мезги и дозами сульфитации 120-150 мг/дм³ SO_2 при брожении; в) малоэкстрактивные вина, полученные с низкими дозами (до 75 мг/дм³) SO_2 при брожении и хранении

Fig. 1. The ratio of bound (B) and free (F) forms of SO_2 in dry white wines: a) wines obtained with high doses of SO_2 150-200 mg/dm³ during fermentation and storage, as well as wines such as table sherry; b) extractive wines obtained with a short-term infusion of pulp and sulfitation doses of 120-150 mg/dm³ of SO_2 during fermentation; c) low-extractive wines obtained with low doses (up to 75 mg/dm³) of SO_2 during fermentation and storage

Концентрация связанных с компонентами вина форм сернистой кислоты как функция концентрации свободной ее формы асимптотически приближается к какому-то максимальному значению, что разумно объяснить ограниченным количеством SO_2 -связывающих компонентов вина. Вина типа столового хереса, а также вина, полученные с превышением сульфитного режима при их производстве, характеризуются высокой способностью к связыванию сернистой кислоты (свыше 300 мг/дм^3) при содержании свободной ее формы, не превышающей 10 мг/дм^3 . Вина, полученные с дозой сульфитации до 75 мг/дм^3 , при сульфитации сусла и мезги обладают низкой концентрацией сульфитосвязывающих компонентов (до 100 мг/дм^3 в пересчете на максимальное количество SO_2 , которое они могут связать); вина же, полученные со сравнительно высокими дозами сульфитации $120\text{--}150 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_2$, обладают концентрацией сульфитосвязывающих компонентов до 200 мг/дм^3 в пересчете на SO_2 .

Если представить рис. 1 в координатах $(F, F/B)$, то для белых сухих вин и вин типа херес данные эксперимента представляют собой прямые линии, представленные на рис. 2, параметры которых в соответствии с теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра отражают тангенс угла наклона величину $1/a_m$, где a_m – концентрация SO_2 – связывающих компонентов вина в пересчете на максимальное количество SO_2 , которое может быть ими связано; а также ординату точки пересечения прямой с осью F/B , численно равную $1/(a_m \times K)$, где K – константа связывания SO_2 компонентами вина.

Ввиду того, что график зависимости концентрации связанной (B) и свободной (F) форм сернистой кислоты в выбранной системе координат $(F, F/B)$ для данных типов вин представляет собой прямую линию, то для его построения с целью оценки концентрации сульфитосвязывающих компонентов сухого вина и константы связывания достаточно двух экспериментальных точек с различной внесенной дозой SO_2 , с последующим определением свободной и связанной форм сернистой кислоты. В этом случае количество связанной сернистой кислоты B как функцию свободной ее формы F можно найти из следующего соотношения:

$$B(F) = \frac{a_m \cdot F \cdot K}{1 + K \cdot F}, \quad (1)$$

Белые вина с остаточным сахаром. Типичная зависимость концентрации связанной формы сернистой кислоты для вин с остаточным сахаром, к которым можно отнести полусухие и полусладкие белые, розовые столовые вина, а также белые ликерные вина, представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, кривая не имеет тенденции к насыщению в области концентраций присутствующих виноградно-виноградным винам. Если данные рис. 3 рассмотреть в координатах $(F, F/B)$, то получим рис. 4.

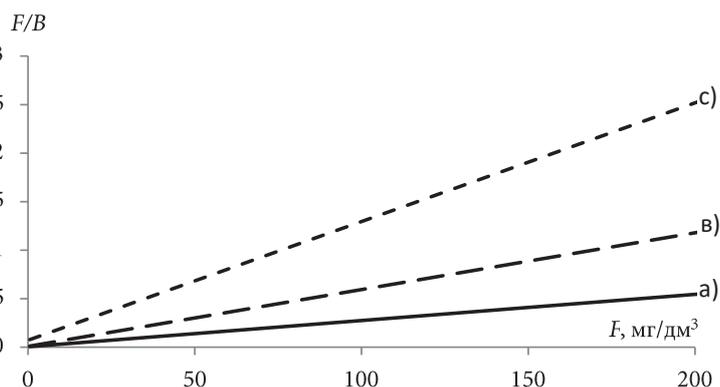


Рис. 2. Зависимость концентрации связанной формы сернистой кислоты (B) от концентрации свободной ее формы (F) в системе координат $(F, F/B)$ для белых сухих вин
Fig. 2. Dependence of the concentration of bound form of sulfuric acid (B) on the concentration of its free form (F) in the coordinate system $(F, F/B)$ for dry white wines

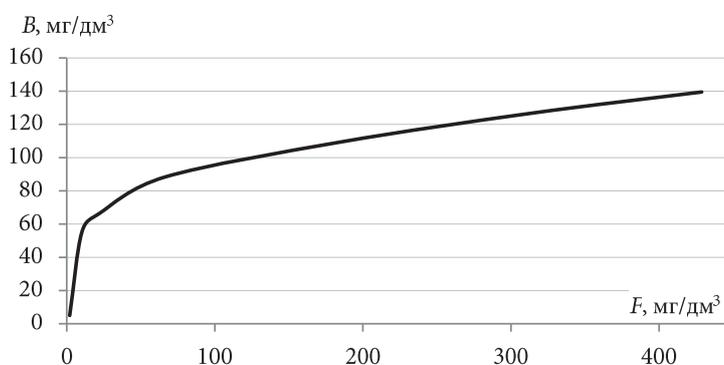


Рис. 3. Зависимость концентрации связанной формы сернистой кислоты (B) от концентрации свободной ее формы (F) белого вина с остаточным сахаром

Fig. 3. Dependence of the concentration of bound form of sulfuric acid (B) on the concentration of its free form (F) in white wine with residual sugar

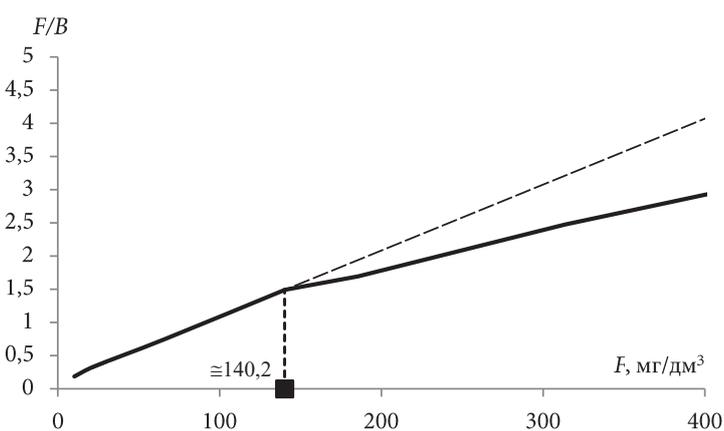


Рис. 4. Зависимость концентрации связанной формы сернистой кислоты (B) от концентрации свободной ее формы (F) в системе координат $(F, F/B)$ для вин с остаточным сахаром

Fig. 4. Dependence of the concentration of bound form of sulfuric acid (B) on the concentration of its free form (F) in the coordinate system $(F, F/B)$ for wines with residual sugar

Как видно из рис. 4, зависимость имеет характерный излом, который можно объяснить наличием двух групп сульфитосвязывающих компонентов вина,

имеющих различную константу связывания SO_2 .

Это подтверждается опытом по изучению влияния добавления навесок глюкозы к сухому белому вину (рис. 5).

Соответственно, в координатах $(F, F/B)$, графики рис. 5, будут иметь вид, представленный на рис. 6.

Образцы вин с внесенной глюкозой имеют характерный излом кривой насыщения, в отличие от белого сухого вина, для которого в координатах $(F, F/B)$ характер зависимости имеет вид прямой линии во всем изученном диапазоне изменения концентрации свободной сернистой кислоты. Анализ полученных зависимостей показал, что концентрацию связанной формы сернистой кислоты B как функцию концентрации свободной ее формы F , можно выразить следующей математической моделью процесса:

$$B(F) = \frac{a_{m1} \cdot F \cdot K_1}{1 + K_1 \cdot F} + \frac{a_{m2} \cdot F \cdot K_2}{1 + K_2 \cdot F}, \quad (2)$$

где a_{m1} и K_1 – концентрация и константа связывания SO_2 сульфитосвязывающих компонентов белого столового вина; a_{m2} и K_2 – концентрация (в персчете на SO_2) и константа связывания SO_2 для глюкозы.

Экспериментально установленная константа связывания SO_2 для глюкозы составляет: $K_2 = 0,0000175$. Величина a_{m2} для концентрации глюкозы 20 г/дм³ и 50 г/дм³ составила, соответственно, 7258,4 мг/дм³ и 17570,2 мг/дм³ в персчете на сернистую кислоту, что, с одной стороны, соответствует количеству молей внесенной глюкозы в модельную систему, а с другой стороны, соответствует максимальному количеству SO_2 , которое эквимольно может связать данное количество глюкозы, исходя из ее химических свойств.

Результаты эксперимента и моделирования процесса связывания SO_2 в системе вино + глюкоза приведен на рис. 7.

Полученная расчетная кривая связывания SO_2 хорошо аппроксимирует экспериментальные данные в рамках предложенной модели (2) в широком диапазоне значений свободной сернистой кислоты.

Красные сухие вина. Типичная зависимость содержания связанных форм SO_2 для красного сухого вина представлена на рис. 8.

Подробный анализ полученных зависимостей в координатах $(F, F/B)$, представленный на рис. 9, позволил выделить два излома: один в области 50-60 мг/дм³ свободной SO_2 , а второй в области 240-250 мг/дм³ свободной SO_2 , что позволяет предположить, что в случае красных столовых вин присутствуют три независимых SO_2 -связывающих комплекса, которые достигают насыщения по мере повышения концентрации свободной SO_2 .

Таким образом, было установлено, что в общем случае процесс связывания сернистой кис-

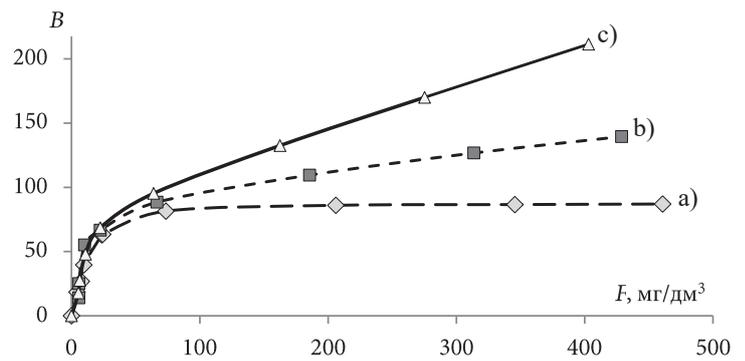


Рис. 5. Соотношение связанной (B) и свободной (F) форм SO_2 в белых сухих винах с добавкой глюкозы: а) исходное вино без добавки глюкозы; б) добавка 20 г/дм³; в) добавка 50 г/дм³

Fig. 5. The ratio of bound (B) and free (F) forms of SO_2 in dry white wines and wines with added glucose: a) original wine without glucose added; b) additive 20 g/dm³; c) additive 50 g/dm³

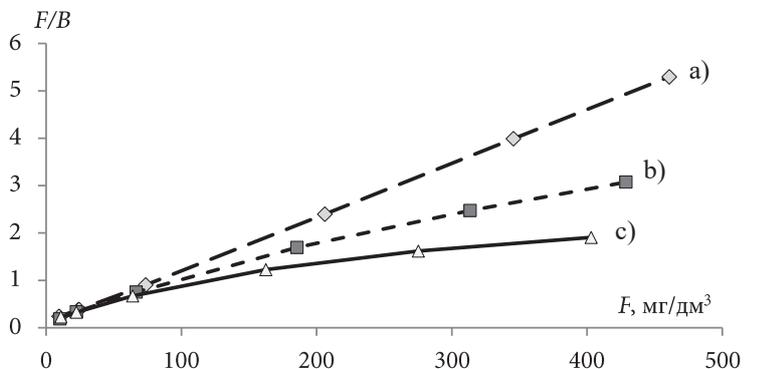


Рис. 6. Зависимость концентрации связанной формы сернистой кислоты (B) от концентрации свободной ее формы (F) в системе координат $(F, F/B)$ для белых сухих вин при внесении различных доз глюкозы: а) исходное вино; б) добавка 20 г/дм³; в) добавка 50 г/дм³

Fig. 6. Dependence of the concentration of bound form of sulfuric acid (B) on the concentration of its free form (F) in the coordinate system $(F, F/B)$ for dry white wines when adding different doses of glucose: a) original wine; b) additive 20 g/dm³; c) additive 50 g/dm³

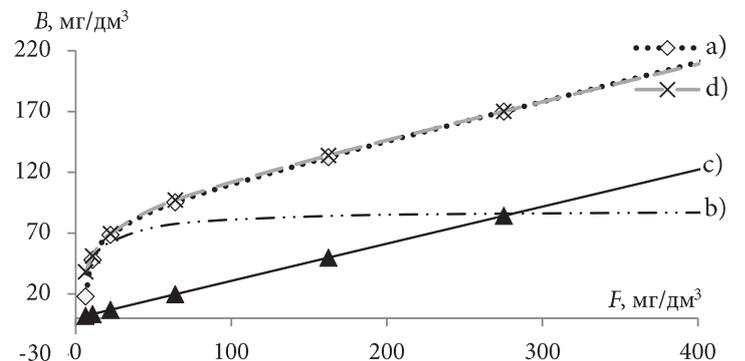


Рис. 7. Вклад глюкозы в сульфитосвязывающую способность белого столового вина: а) вино + 50 г/дм³ глюкозы экспериментальная кривая; б) белое столовое вино до обогащения глюкозой; в) вклад глюкозы в сульфитосвязывающую способность вина; д) вино + 50 г/дм³ глюкозы – кривая, построенная на основании модели (2)

Fig. 7. Contribution of glucose to the sulfite-binding capacity of white table wine: a) wine + 50 g/dm³ glucose experimental curve; b) white table wine before enrichment with glucose; c) contribution of glucose to the sulfite-binding capacity of wine; d) wine + 50 g/dm³ glucose – the curve constructed on the basis of the model (2)

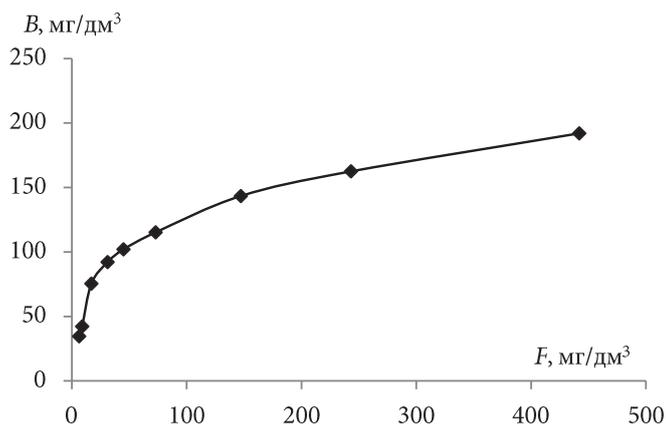


Рис. 8. Соотношение связанной (B) и свободной (F) форм SO_2 в красных сухих винах

Fig. 8. Ratio of bound (B) and free (F) forms of SO_2 in dry red wines

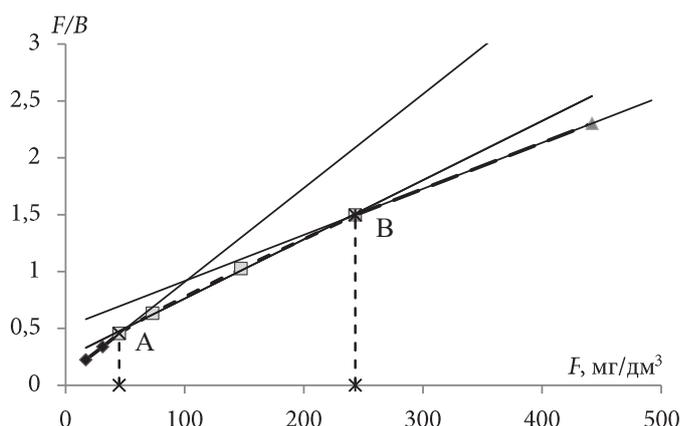


Рис. 9. Зависимость концентрации связанной формы сернистой кислоты (B) от концентрации свободной ее формы (F) в системе координат (F, F/B) для красных сухих вин (A и B – точки перегиба).

Fig. 9. Dependence of the concentration of bound form of sulfuric acid (B) on the concentration of its free form (F) in the coordinate system (F, F/B) for dry red wines (A and B are inflection points).

лоты вином может быть описан следующей математической моделью:

$$B(F) = \sum_{i=1}^n \frac{a_{mi} \cdot F \cdot K_i}{1 + K_i \cdot F}, \quad (3)$$

где a_{mi} – количество SO_2 , которое может связать i -й сульфитосвязывающий компонент вина, K_i – константа связывания SO_2 i -м сульфитосвязывающим компонентом.

Выводы

В результате проделанной работы были получены следующие теоретические результаты.

Процесс связывания сернистой кислоты компонентами вина в общем случае описывается уравнением изотерм адсорбции Ленгмюра, что говорит об обратимости процесса связывания SO_2 компонентами вина.

Процесс связывания сернистой кислоты компонентами вина может быть описан величиной a_{mi} , которая отражает концентрацию i -го компонента вина в пересчете на SO_2 количество которого может быть связано в эквимольном соотношении и константой связывания K_i , которая отражает степень связывания SO_2 i -м компонентом вина и влияет на соотношение между количеством свободной и связанной форм сернистой кислоты в зависимости от концентрации свободной ее формы.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0833-2019-0022.

Financing source

The work was conducted under public assignment No. 0833-2019-0022.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы / References

- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. Handbook of Enology. The Microbiology of Wine and Vinifications. 2nd Edition. Vol. 1. John Wiley & Sons, Ltd. 2006:193-221.
- Ough C.S., Were L. Sulfur dioxide and sulfites. Chapter 5 in a book: Antimicrobials in food. Ed. by Davidson P.M. et al. 3d Edition. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2005:143-167.
- Rehm H.J., Wittmann H. Beitrag zur Kenntnis der antimikrobiellen Wirkung der schwefligen Säure. I. Uebersicht über einfl. ussnehmende Faktoren auf die antimikrobiellen Wirkung der schwefligen Saure. Z. Lebensm. Untersuch. Forsch. 2002:413-429. 2005:143-167.
- Чурсина О.А., Загоруйко В.А. Стабилизация вин: наука и практика: монография. – Симферополь: Полипринт. 2023:1-280.
Chursina O.A., Zagorouiko V.A. Stabilization of wines: science and practice: a monograph. Simferopol: Polyprint. 2023:1-280 (in Russian).
- Jackowetz J.N., Mira de Orduña R. Survey of SO_2 binding carbonyls in 237 red and white table wines. Food Control. 2013;32(2):687-692. DOI 10.1016/j.foodcont.2013.02.001.
- Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. – М.: Пищевая промышленность. 1976:1-312.
Kishkovskiy Z.N., Skurikhin I.M. Chemistry of wine. M.: Pishchevaya Promyshlennost'. 1976:1-312 (in Russian).
- Volkova M., Matveikina E., Volkov Ja., Stranisheshevskaya E. Organic viticulture as an important aspect of conserving biodiversity in Crimean agrocenoses. E3S Web of Conferences. 2020;175:09004. DOI 10.1051/e3sconf/202017509004.
- Волков Я.А., Матвейкина Е.А., Волкова М.В., Странишевская Е.П. Перспективы органического земледелия в Крыму // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2019; 57(03):109-124. DOI 10.30679/2219-5335-2019-3-57-109-124.
Volkov Ya.A., Matveikina E.A., Volkova M.V., Stranisheshevskaya E.P. Perspectives for organic agriculture in the Crimea. Horticulture and Viticulture of South Russia. 2019;57(03):109-124. DOI 10.30679/2219-5335-2019-3-57-109-124 (in Russian).

9. Пескова И.В., Остроухова Е.В., Зайцева О.В., Луткова Н.Ю., Вьюгина М.А. Роль технологических факторов в формировании SO₂-связывающего комплекса виноматериалов // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2021;23(1):83-90. DOI 10.35547/IM.2021.96.76.014.
Peskova I.V., Ostroukhova E.V., Zaitseva O.V., Lutkova N.Yu., Vyugina M.A. The role of technological factors in the formation of SO₂-binding complex of base wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2021;23(1):83-90. DOI 10.35547/IM.2021.96.76.014 (in Russian).
10. Методы технокимического контроля в виноделии. Под ред. Гержиковой В.Г. Симферополь: Таврида, 2002:1-206. Methods of technochemical control in winemaking. Edited by V.G. Gerzhikova. Simferopol: Tavrida. 2002:1-260 (in Russian).
11. Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Практические и теоретические аспекты определения сульфитосвязывающей способности столовых белых вин // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2021;23(3):286-291. DOI 10.35547/IM.2021.12.19.013.
Timofeev R.G., Vyugina M.A. Practical and theoretical aspects of determining the sulfite-binding capability of white table wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2021;23(3):286-291. DOI 10.35547/IM.2021.12.19.013 (in Russian).
12. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Amer. Chem. Soc. 1918;40(9):1361-1403. DOI 10.1021/ja02242a004.
13. Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В., Рошин А.В. Кинетическое моделирование изотерм адсорбции // Химическая физика. 2019;38(11):5-15. DOI 10.1134/S0207401X19110116.
Travin S.O., Gromov O.B., Utrobin D.V., Roshchin A.V. Kinetic modeling of adsorption isotherms. Himicheskaya Fizika. 2019;38(11):5-15. DOI 10.1134/S0207401X19110116 (in Russian).

Информация об авторах

Руслан Генрихович Тимофеев, канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории тихих вин; e-мейл: Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>;

Мария Александровна Вьюгина, мл. науч. сотр. лаборатории тихих вин; e-мейл: vyugina.mari@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6146-2151>.

Information about authors

Ruslan G. Timofeev, Cand. Techn. Sci., Assistant Professor, Leading Staff Scientist, Still Wines Laboratory; e-mail: Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>;

Mariya A. Vyugina, Junior Staff Scientist, Still Wines Laboratory; e-mail: vyugina.mari@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6146-2151>.

Статья поступила в редакцию 06.02.2024, одобрена после рецензии 07.02.2024, принята к публикации 21.02.2024.