

# Прогнозирование кристаллической стабильности вин. Обзор методов

**Нонна Владимировна Гниломедова**, канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, 231462@mail.ru;

**София Николаевна Червяк**, канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, Sofi4@list.ru;

**Антонина Валерьевна Весютова**, канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина; foxt.80@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия "Магарач" РАН", 298600, Россия, Республика Крым, г. Ялта, ул. Кирова, 31

Кристаллизация битартрата калия, вызванная химическим взаимодействием катионов калия и анионов винной кислоты, является одним из наиболее часто встречаемых видов дестабилизации вин. Для обеспечения розливостойкости продукции необходимо достоверное прогнозирование образования осадка, что даст возможность применять превентивные технологические меры. Проведена систематизация и дана сравнительная характеристика существующих тестов на кристаллическую стабильность вин, в основу которых заложены различные принципы: расчетные, провокационные и инструментальные. Расчетные методы построены на математических действиях с учетом содержания и/или соотношения непосредственных участников реакции (винная кислота, калий), а также содержания титруемых кислот и этилового спирта, pH. Провокационные методы основаны на создании условий (охлаждение), при которых ускоряются естественные процессы кристаллообразования. Инструментальные методы предполагают измерение электропроводности с помощью кондуктометра и оценку ее изменения при пересыщении системы вина битартратом калия. Наименее достоверными считаются расчетные методы, не учитывающие особенности вина как сложной минерально-органической системы, в первую очередь это относится к красным винам. Прогнозирование стабильности по результатам холодовых тестов характеризует способность вина к выпадению кристаллов на данный момент, но требует длительного времени для проведения анализа; тесты, основанные на изменении электропроводности, достаточно оперативны и позволяют сделать вывод о потенциальной устойчивости системы к кристаллообразованию. Обоснована необходимость разработки достоверного способа диагностики розливостойкости виноматериалов для выбора схемы их технологической обработки и контроля эффективности стабилизации.

**Ключевые слова:** битартрат калия; холодовой тест; кондуктометрия; электропроводность; тест «мини-контакт»; температура насыщения.

**О**беспечение стабильности готовой продукции является важным моментом при производстве вин. Под этим понятием подразумевается состояние, при котором в продукте не будут проявляться нежелательные физические или органолептические изменения в течение гарантийного срока при условиях хранения, соответствующих нормативной документации. Одним из наиболее частых

## ANALYTICAL REVIEW

# Prediction of crystalline stability of wines. A review of methods

Nonna Vladimirovna Gnilomedova, Sofia Nikolaievna Cherviakov, Antonina Valerievna Vesuyutova

Federal State Budget Scientific Institution All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, 31 Kirova str., 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russian Federation

Potassium bitartrate crystallization caused by chemical interaction between cations of potassium and anions of tartaric acid is a most frequent type of wine destabilization. To achieve wine stability, sediment formation must be reliably predicted, which will enable application of preventive technological measures. Available tests for crystalline stabilization of wines basing on different principles were classified and characterized on a comparative basis. Calculation methods rely on mathematical operations referring to levels and/or ratios of immediate reaction agents (tartaric acid and potassium). Provocation methods establish conditions accelerating destabilization processes (changes in temperature, levels of titratable acids and tartaric acid, pH). Instrumental methods involve conductivity measurement and consideration of changes in the index when the wine system becomes supersaturated with potassium bitartrate. The lowest reliability is associated with calculation methods since they do not take into account specific features of wine as a complex mineral and organic system. Cold tests provide information about properties of wine at a definite moment while those using conductivity changes allow to conclude about potential resistance of the system to crystallization. The need is substantiated for developing a reliable method to diagnose stability of wine materials so that a scheme of their technological treatment can be selected and stabilization effectiveness controlled.

**Key words:** potassium bitartrate; cold test; conductometry; conductivity; mini-contact test; saturation temperature.

видов дестабилизации вина является образование кристаллического осадка битартрата калия в результате взаимодействия катионов калия и анионов винной кислоты [1-4]. Устойчивость вина к выпадению битартрата калия зависит от множества факторов, в первую очередь это относится непосредственно к концентрации участников образования нерастворимых солей. На кристаллическую стабильность также влияет качественный состав и количественное содержание компонентов вина (этилового спирта, коллоидных веществ, органических и неорганических катионов и анионов) и условия среды – по мере охлаждения вина растворимость калиевой соли винной кислоты резко снижается [1, 4-6].

Образовавшиеся в вине кристаллы легко обнаружить методом сенсорного анализа, что вызывает определенные опасения потребителей относительно безопасности данного напитка [7], поэтому задача производителей заключается в производстве качественной продукции, одним из элементов которой

### Как цитировать эту статью:

Гниломедова Н.В., Червяк С.Н., Весютова А.В. Прогнозирование кристаллической стабильности вин. Обзор методов. «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2019; 21(4). С.349-356. DOI 10.35547/IM.2019.21.4.014

### How to cite this article:

Gnilomedova N.V., Cherviakov S.N., Vesuyutova A.V. Prediction of crystalline stability of wines. A review of methods. Magarach. Viticulture and Winemaking, 2019; 21(4). pp. 349-356. DOI 10.35547/IM.2019.21.4.014 (in Russian)

УДК: 663.252.35/.258.2:54-128.2/4

Поступила 12.11.2019

Принята к публикации 18.11.2019

© Авторы, 2019

является товарный вид. В связи с этим обоснование достоверного способа диагностики розливостойкости виноматериалов для выбора схемы их технологической обработки и контроля эффективности стабилизации является актуальным.

Мировое сообщество виноделов располагает различными методиками определения склонности виноматериалов и вин к кристаллической дестабилизации, что отражено в многочисленных литературных источниках [2, 8-14]. Однако разнообразие существующих способов прогнозирования, их несовершенство, а также отсутствие четких технологических рекомендаций для отечественных вин затрудняет управление качеством и не позволяет в полной мере гарантировать стабильность готовой продукции.

**Целью данного литературного обзора** являлось изучение методических подходов к определению склонности вин к выпадению кристаллов битартрата калия.

Обобщение литературных данных позволило нам провести систематизацию существующих способов прогнозирования кристаллической стабильности вин:

- расчетные базируются на математических действиях с числовым выражением концентрации и/или соотношения непосредственных участников реакции, а также спирта и величины рН и сопоставление полученных результатов с ранее рассчитанными параметрами [3, 9, 15-22];

- провокационные предполагают изменение условий внешней среды (охлаждение), ускоряющих процессы естественной кристаллизации битартрата калия и образование кристаллов, видимых невооруженным глазом [3, 10, 11, 15, 16, 23-29];

- инструментальные основаны на определении изменения электропроводности при пересыщении системы вина битартратом калия и сравнении со значениями, рекомендованными для стабильных вин [6, 9, 11, 15, 16, 23-28, 30-35].

## РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

*Определение концентрации продукта (Тест Берга и Кифера)*

Первая попытка теоретического прогнозирования вин к кристаллической дестабилизации была предпринята в середине XX века [9, 15, 17]. Результаты проведенного расчета процентного содержания форм тартрат-анионов в зависимости от рН и содержания этилового спирта модельных растворов были изложены в соответствующих таблицах. По мнению разработчиков экстраполяция полученных данных на систему вина позволяет сделать вывод о кристаллической стабильности винопродукции, проведя вычисление:

$$СП(КНТар) = \frac{C(K^+) \cdot C(ВК) \cdot \omega(НТар^-)}{100}, \quad (1)$$

где СП(КНТар) – концентрация продукта в форме битартрата калия, моль/л;  $C(K^+)$  – концентрация ионов калия, моль/л;  $C(ВК)$  – концентрация винной кислоты, моль/л;  $\omega(НТар^-)$  – доля битартрат-иона, рассчитанная по табличным данным, %.

Полученные данные сравнивают с многолетними исследованиями соответствующего типа вина и делают заключение о его потенциальной нестабильности. Очевидно, что однозначный вывод возможно получить только при наличии банка данных, составленно-

**Таблица 1.** Предельная концентрация битартрата калия для стабильных вин ( $\times 10^{-5}$ ), моль/л

**Table 1.** Ultimate concentration of potassium bitartrate for stable wines ( $\times 10^{-5}$ ), mol/l

Вино	Температура, не вызывающая кристаллообразование, °С		
	0	5	10
столовое белое	9,4	14,6	23,6
столовое розовое	8,8	13,7	22,1
столовое красное	17,6	27,3	44,2
портвейны	10,6	18,6	29,3

го с учетом зоны возделывания винограда, сортового состава, технологических особенностей производства вина и других параметров.

По данным Leske et al., максимальное значение концентрации продукта составляет  $8,0 \times 10^{-5}$  моль/л для белых вин и  $18,0 \times 10^{-5}$  моль/л – для красных вин; превышение этих максимумов свидетельствует о кристаллической нестабильности образцов [15].

Продолжением данного методического подхода явилась работа по установлению температуры хранения вина, при которой высока вероятность обеспечения его кристаллической стабильности. Эмпирически была установлена связь между теоретически рассчитанным содержанием битартрата калия и фактически условиями хранения (табл. 1) [16].

В последующих исследованиях опытным путем было установлено, что из-за перенасыщенности вина виннокислыми солями фактическое содержание битартрата калия в виноматериалах в 1,5-2 раза выше расчетных величин, в том числе полученных для стабильных образцов. Данное явление можно объяснить наличием в вине веществ, связывающих ионы калия и винной кислоты в комплексные соединения, а также наличием протекторов кристаллообразования в виде высокомолекулярных веществ, катионов натрия и магния, а также анионов других органических кислот. Расчетный метод также не учитывает содержание кальция, принимающего участие в образовании малорастворимой виннокислой соли [3, 18, 19]. Известны случаи, когда вина с высокой массовой концентрацией тартратных солей были стабильными, в то время как наличие кристаллического осадка отмечалось в образцах с низким содержанием непосредственных участников процесса [18].

*Определение стабильности виноматериалов по предельно допустимой концентрации ионов калия*

Метод основан на расчетном определении критического для образования тартратных кристаллов содержания калия [20] и предполагает использование специально разработанной номограммы. В исследуемой пробе определяют объемную долю этилового спирта, рН, массовую концентрацию калия и винной кислоты и рассчитывают по таблицам произведение растворимости битартрата калия для соответствующей температуры хранения вина.

Теоретическую концентрацию калия (СК, г/л) вычисляют по формуле

$$C_K = \frac{PP}{C_{BK}} \cdot k, \quad (2)$$

где ПР – произведение растворимости битартрата калия;  $C_{\text{вк}}$  – массовая концентрация винной кислоты, г/л;  $k$  – поправочный коэффициент.

Величину СК сравнивают с реальным содержанием калия. Виноматериал считается стабильным к кристаллообразованию, если фактическая концентрация калия не превышает расчетную.

*Определение стабильности виноматериалов по абсолютной концентрации ионов калия*

Сведения о максимально допустимой концентрации ионов калия в винах для предотвращения их кристаллической дестабилизации в литературе представлены неоднозначно: по данным Н.М. Агеевой, образец считается стабильным, если содержание указанного катиона не превышает 400 и 600 мг/л для столовых и ликерных вин соответственно; согласно исследованиям Г.Г. Валушко, концентрация ионов калия должна составлять менее 450 мг/л [18, 36], превышение данного предела может привести к формированию кристаллического осадка. При этом фактическое содержание ионов калия в винах может достигать 1800 мг/л [27].

*Программный продукт «Mextar»*

Для прогнозирования кристаллической стабильности вин был предложен математический инструмент – компьютерная программа «Mextar» [21, 22]. Используя такие значения, как содержание титруемых кислот, винной кислоты и калия, данный программный продукт позволяет оценить физико-химическое состояние вина. Учитываются также коэффициенты ионной активности, доля вовлеченных ионов, количество солей винной кислоты, которые могут быть осаждены при данной температуре. С помощью «Mextar» можно определить необходимое количество кислоты для подкисления или снижение её содержания для достижения заранее выбранного уровня pH или общей кислотности. Широкое распространение данного метода сдерживается ограниченной доступностью программного обеспечения.

Таким образом, расчетные методы опираются в основном на определение содержания только непосредственных участников реакции, в отдельных случаях с учетом pH и содержания этилового спирта. Многочисленные фактические данные свидетельствуют о низкой достоверности выводов, полученных на основании математических расчетов, что связано с отсутствием учета ингибирующего влияния коллоидных веществ и ионов других металлов.

## ПРОВОКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Принцип методов заключается в воспроизведении реальных условий, обуславливающих формирование ядер кристаллов (первичная кристаллизация) и их дальнейший рост (вторичная кристаллизация) [24].

*Холодовой тест*

Вариант 1. Эталонный тест МОВВ имитирует типичные «потребительские» условия, которые могут возникнуть при охлаждении бутылки вина после её приобретения покупателем. Метод основан на явлении самопроизвольного первичного кристаллообразования (без добавки зародышевых кристаллов) и подразумевает выдержку аликвоты вина объемом 20-200 мл при отрицательной температуре в течение ше-

сти суток. Для столовых вин температурный режим составляет минус 4 °С, для ликерных вин – минус 7 °С [11]. По некоторым данным для провокации тарtratной дестабилизации достаточно трехдневного охлаждения [15, 16] или выдержки вина в течение 15 дней при 0 °С [3]. Наличие осадка по окончании выдержки, а также нерастворение образовавшихся кристаллов при температуре  $\geq 20$  °С свидетельствует о потенциальной потере стабильности данного образца.

Вариант 2. Метод предполагает внесение затравки для инициирования процесса дестабилизации [27, 28]. В 10 мл вина вносят несколько кристалликов битартрата калия и выдерживают образец 1-2 суток. Для столовых вин температура экспозиции составляет минус  $(3,5 \pm 0,5)$  °С, для ликерных – минус  $(7,5 \pm 0,5)$  °С.

Результаты оценивают визуально. Количество и размер образовавшихся кристаллов, превышающие внесенную затравку, свидетельствует о склонности образца к кристаллической дестабилизации.

*Тест замораживание-оттаивание*

Вариант 1. Данный тест заключается в сокращении времени экспозиции до 24 ч и выдержке аликвоты образца при температуре минус 18 °С [11, 15]. Образец вина, предварительно отфильтрованный через мембранный фильтр с размерами пор 0,4 мкм, помещают на ночь в морозильную камеру. На следующий день образец размораживают при комнатной температуре ( $\geq 20$  °С) и проверяют на наличие кристаллических включений. Тест считается положительным (вино склонно к тарtratной дестабилизации) в случае присутствия отдельных кристаллов или выраженного осадка.

Вариант 2. Модификация предыдущего теста заключается в измерении электропроводности образца до и после выдержки в течение 24 ч при температуре минус 20°С. Изменение показателя представляют в относительных единицах измерения [13, 14].

Метод нельзя считать достаточно объективным, так как на результаты определения в значительной степени влияют такие факторы, как содержание в вине этилового спирта и коллоидных веществ, а также технические параметры морозильной камеры. К тому же в большинстве вин, замерзающих при такой экстремальной температуре, образуется кристаллический осадок. При этом результаты фактической стабильности показали значительные расхождения с предполагаемой склонностью к образованию битартрата калия. При отрицательном результате теста вино гарантированно устойчиво к выпадению тарtratных солей [25]. По данным Zoetkley, данный метод характеризует скорость кристаллизации и не является достоверным тестом на стабильность [10, 15].

*Тест с изменением содержания кислот*

Данные тесты предназначены для прогнозирования в лабораторных условиях количественного снижения кислотности при выборе режимов и параметров холодной обработки.

Вариант 1. Изменение титруемой кислотности.

Образец вина охлаждают до минус 2 °С, добавляют 4 г/л битартрата калия, перемешивают в течение двух часов и фильтруют [11]. Изменение титруемой кислотности рассчитывают по значению показателя

до и после холодого воздействия и выбирают уровень удаления винной кислоты, желаемый для винодела.

Вариант 2. Изменение содержания винной кислоты. Методика предполагает измерение снижения концентрации винной кислоты в образце до и после холодого воздействия при минус 4 °С в течение 6 дней [23].

Тесты с изменением содержания винной кислоты эффективны только в отношении виноматериалов, технологическая схема которых в качестве превентивных мер по обеспечению кристаллической стабильности предусматривает обработку холодом. В случае использования ионного обмена или электродиализа метод не дает точного прогноза, так как механизмы указанных процессов значительно отличаются от кристаллизации битартрата калия при пониженной температуре. При внесении в вино препаратов-ингибиторов кристаллообразования (карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), маннопротеины, гуммиарабик, полиаспартат, метавинная кислота (МВК)) данная методика также не эффективна [11, 23, 29].

Таким образом, методы холодого воздействия воспроизводят условия дестабилизации вина с учетом особенностей его химического состава и позволяют оценить фактическую стабильность образца на данный момент. При этом они не учитывают дальнейшую трансформацию системы в процессе выдержки и хранения виноматериалов и готовой продукции, что снижает достоверность прогноза потенциальной устойчивости продукта к выпадению кристаллического осадка [22, 24, 26].

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Принцип инструментальных методов оценки кристаллической стабильности вин основан на измерении электропроводности образца с помощью кондуктометра при индуцированном кристаллообразовании. Учитывая, что именно ионы калия и винной кислоты в наибольшей степени обеспечивают способность вина проводить электрический ток, уменьшение их концентрации, как участников реакции, приводит к снижению значений данного показателя, что позволяет оценить потенциальную тартратную нестабильность вина [34].

### *Кондуктометрический тест «мини-контакт»*

Представленный тест является одним из наиболее распространенных методов теххимического контроля в мировом виноделии [9, 14, 15, 23-26, 30, 31].

Методика предполагает охлаждение прозрачного вина до минус 2 °С, после чего измеряется начальное значение электропроводности. Повторное определение показателя проводят после насыщения образца битартратом калия в количестве 1 г и перемешивания пробы в течение двух часов [11].

Склонность вин к калиевым помутнениям определяется на основании расчета изменения электропроводности:

$$\Delta\chi = \frac{E_1 - E_2}{E_1} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\Delta\chi$  – изменение электропроводности, %;  $E_1$  – начальная электропроводность, См/см;  $E_2$  – конечная электропроводность, мСм/см.

Столовые вина считаются стабильными, если ве-

личина  $\Delta\chi$  не превышает 5 %, для ликерных вин этот показатель составляет не более 10 % [11]. По другим данным, критическое значение разницы электропроводности может быть ниже 3-4 % для белых и розовых вин и 1,5 % для красных вин, что объясняется компенсаторным влиянием коллоидных веществ [25].

Boss et al. была проведена работа по обоснованию режимов и параметров теста, на основании полученных результатов рекомендуемая доза битартрата калия составила 10 г/л, экспозиция – 4 мин при 0 °С [23].

Согласно литературным источникам кондуктометрический тест имеет множество модификаций, которые предполагают:

- внесение 4 г/л битартрата калия в 100 мл вина и перемешивание при температуре минус 4 °С в течение 4 ч или 5 ч [14];

- внесение 1 г/л битартрата калия и перемешивание 4 мин при 0 °С [31];

- добавление 1 г/л битартрата калия в 100 мл вина, измерение электропроводности каждую 1-2 мин. при постоянном перемешивании до стабилизации значения, что достигается в течение 20-30 мин. [9];

- внесение 10 г/л битартрата калия при температуре 0 °С для белых и 5 °С для красных вин [15];

- внесение 6 г/л битартрата калия при температуре 0 °С независимо от цвета вина [30].

Из приведенных данных видно, что в модификациях кондуктометрического метода варьируют все параметры аналитического определения: количество вносимого битартрата калия, продолжительность его контакта с вином, температура экспозиции. Учитывая тот факт, что проводимость раствора в значительной степени зависит от его температуры [33], расхождение в условиях проведения анализа может существенно сказаться на конечном результате, что повлечет за собой недостоверные выводы по кристаллической стабильности/нестабильности вина. От температуры также зависит и скорость выведения битартрата калия из системы [6]. В изложенных методиках варьирование температурных режимов проведения теста составляет от минус 4 °С до 5 °С, что может привести к различному снижению содержания калия и винной кислоты, формирующих кристаллическую решетку внесенного битартрата калия. Время экспозиции колеблется от 4 мин. до 5 ч, что не может не отразиться на снижении электропроводности и, соответственно, на результатах теста.

Некоторые авторы выражают результаты теста не в относительных «%», а в абсолютных единицах измерения [28, 32]. Так, для вин типа херес, при его выдержки в течение 1 недели при минус 4 °С показано, что разница исходной и конечной электропроводности 10 мкСм/см свидетельствует о стабильности образца [32].

Тест «мини-контакт» является достаточно точным индикатором тартратной стабильности для белых и розовых вин. Однако в отношении красных вин данный подход менее информативен, так как не учитывает защитное влияние фенольных и пектиновых веществ [11, 23, 24].

Разнообразие модификаций данного метода требует их тщательной проверки в лабораторных и про-

изводственных условиях для обоснования наиболее достоверной методики с целью дальнейшего практического применения.

*Температура насыщения вина (метод Вюрдига)*

Температура насыщения ( $T_{\text{нас}}$ ) (син. – точка насыщения) определяет минимальную температуру, при которой в данном вине битартрат калия еще способен оставаться в диссоциированной, то есть растворенной форме. При этом с одной стороны, наблюдается насыщенность битартратом калия, с другой – имеется «потенциал» для кристаллизации солей и выпадения их в осадок. Если температура образца при хранении в емкости или бутылке меньше, чем  $T_{\text{нас}}$ , битартрат калия переходит в нерастворенное состояние, что проявляется в выпадении винного камня.

Метод заключается в измерении электропроводности до и после внесения в образец битартрата калия. Вина, содержащие избыток углекислого газа, предварительно подвергают дегазации. В стакан помещают 40 мл образца и оставляют на 30 мин. для установления комнатной температуры, которая не должна быть ниже 18°C, фиксируют температуру  $T$ .

С помощью кондуктометра измеряют исходную электропроводность образца  $E_1$ . Вносят 400 мг битартрата калия и перемешивают на магнитной мешалке на протяжении 30 мин. Через 3-4 мин после оседания кристаллов без перемешивания снимают показание шкалы кондуктометра  $E_2$ .

Температуру насыщения виноматериала битартратом калия вычисляют по формуле [11, 27, 28]:

$$T_{\text{нас}} = T - \frac{(E_2 - E_1)}{33}, \quad (4)$$

где  $T_{\text{нас}}$  – температура насыщения, °C;  $T$  – температура образца, °C;  $E_1$  – начальная электропроводность, мкСм/см;  $E_2$  – конечная электропроводность, мкСм/см.

Склонность вин к кристаллической дестабилизации определяют в соответствии с табл. 2.

Позже были предложены модифицированные формулы расчета температуры насыщения с учетом их технологических особенностей: при оценке белых вин значение знаменателя составляет 29,3, для розовых и красных вин – 58,3 (при температуре образца 29,9°C) [3].

Сопоставительная оценка температуры насыщения с температурой фактической дестабилизации показала, что разница между указанными показателями зависит от объемной доли этилового спирта в образце и должна составлять не менее 15°C при содержании спирта 11% об. и 12°C – при 12,5% об. Последнее также распространяется на виноматериалы, предназначенные для производства игристых вин, в которых содержание спирта повысится в результате вторичного брожения. Например, чтобы игристое вино оставалось фактически стабильным при минус 4°C, его температура насыщения не должна превышать 8°C [3].

По другим данным, результаты теста, превышающие предельно допустимое значение, приве-

денное в табл. 2, свидетельствует лишь о высокой потенциальной склонности к кристаллообразованию, которая не обязательно будет реализована [15].

*Фактор кристаллизации*

Фактор кристаллизации – это число, которое указывает, на сколько градусов Цельсия уменьшается температура насыщения после контактного метода (обработка холодом в присутствии затравочных кристаллов битартрата калия) в сравнении с ее исходным значением [37, 38]. Если результат имеет отрицательное выражение, то существует вероятность, что в вино были добавлены ингибиторы кристаллообразования (метавинная кислота или карбоксиметилцеллюлоза).

Фактор кристаллизации определяют по формуле 5, выводы делают в соответствии с табл. 3.

$$ФК = T_{\text{нас исх}} - T_{\text{нас КМ}}, \quad (5)$$

где  $T_{\text{нас исх}}$  – температура насыщения исходного вина, °C;  $T_{\text{нас КМ}}$  – температура насыщения вина после контактного метода, °C.

Для расчета данного показателя определяют начальную электропроводность вина, затем в 45 мл пробы вносят 0,4 г битартрата калия и перемешивают в течение 15 мин. после оседания осадка (примерно через 15 мин.) еще раз

**Таблица 2.** Температура насыщения и стабильность вин разных типов [11, 15]

**Table 2.** Saturation temperature and stability of different types of wines

Тип вина	Температура насыщения	Выводы и рекомендации
Виноматериалы для игристых и шампанских вин	$\leq 10^\circ\text{C}$	стабильно
	$\leq 12^\circ\text{C}$	стабильно
Белые и розовые вина	$\geq 12^\circ\text{C} \leq 16^\circ\text{C}$	вина нестабильны даже при внесении ингибиторов кристаллообразования – КМЦ, МВК или их сочетания
	$\geq 16^\circ\text{C} \leq 20^\circ\text{C}$	очень нестабильно, необходима стабилизация холодом или электродиализом с последующей добавкой КМЦ
	$\geq 20^\circ\text{C}$	экстремально нестабильно, необходима стабилизация холодом или электродиализом
Высокоэкстрактивные белые вина	$\leq 15^\circ\text{C}$	стабильно
	$\geq 15^\circ\text{C} \leq 19^\circ\text{C}$	нестабильно даже при внесении ингибиторов кристаллообразования – КМЦ, МВК и или их сочетания
	$\geq 19^\circ\text{C}$	очень нестабильно, необходима стабилизация холодом или электродиализом с последующей добавкой КМЦ
Легкие красные вина	$\leq 15^\circ\text{C}$	стабильно
	$\geq 15^\circ\text{C} \leq 20^\circ\text{C}$	нестабильно даже при внесении ингибиторов кристаллообразования
	$\geq 20^\circ\text{C}$	очень нестабильно, необходима стабилизация холодом или электродиализом с последующей добавкой ингибиторов
Экстрактивные красные вина	$\leq 18^\circ\text{C}$	стабильно
	$\geq 18^\circ\text{C} \leq 21^\circ\text{C}$	вина нестабильны, возможно внесение ингибиторов для красных вин и электродиализ
	$\geq 21^\circ\text{C}$	вина в высокой степени нестойкие, необходима стабилизация холодом или электродиализом

измеряют электропроводность и рассчитывают исходную температуру насыщения по формуле:

$$T_{\text{нас исх}} = T - \frac{(E_2 - E_1)}{30}, \quad (6)$$

где  $T_{\text{нас исх}}$  – температура насыщения до обработки холодом, °С;  $T$  – температура образца, °С;  $E_1$  – электропроводность до внесения битартрата калия, мкСм/см;  $E_2$  – электропроводность после внесения битартрата калия, мкСм/см.

Затем пробу охлаждают в морозильной камере до минус 5-0 °С, перемешивают на протяжении 15 минут, выдерживают 12 ч, декантируют и оставляют при комнатной температуре (около 22 °С) для самосогревания, после чего снова измеряют электропроводность.

Рассчитывают температуру насыщения после контактного метода:

$$T_{\text{нас КМ}} = T - \frac{(E_3 - E_1)}{30}, \quad (7)$$

где  $T_{\text{нас КМ}}$  – температура насыщения после обработки холодом, °С;  $T$  – температура образца, °С;  $E_1$  – электропроводность до внесения битартрата калия, мкСм/см;  $E_3$  – электропроводность после внесения битартрата калия и обработки холодом, мкСм/см.

*Кондуктометрический тест с учетом концентрации калия*

В данном тесте стабильность образцов определяют по изменению концентрации калия до и после насыщения [11]. Методика проведения теста заключается в следующем: 200 мл прозрачного вина охлаждают до минус 2 °С, вносят 0,8 г битартрата калия, перемешивают пробу вина в течение двух часов, фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм для удаления всех кристаллов битартрата калия:

$$\Delta C = C_1 - C_2, \quad (8)$$

где  $C_1$  – начальная массовая концентрация калия, мг/л;  $C_2$  – конечная массовая концентрация калия, мг/л.

Считается, что данный тест имеет высокую эффективность по выявлению потенциальной тартратной

нестабильности вина. В таблице 4 приведены критерии для стабильных вин. Если полученное значение не соответствует указанной величине, то образец считается склонным к кристаллической дестабилизации и требует технологической обработки.

*Тестирование вина на приборе Stabilab*

Прибор «Stabilab» позволяет выполнять два разных теста – DIT % (Degré d'Instabilité Tartrique – степень нестабильности тартратов) и ISTC 50 (Indice de Stabilité Tartaric – индекс стабильности винной кислоты) [16, 35].

DIT %. Температура вина до начала анализа должна быть в пределах 15-25 °С. Образец доводят до минус 4 °С, добавляют битартрат калия в количестве 4 г и перемешивают в течение 4 ч при автоматическом измерении электропроводности каждые 10 мин. Результаты обрабатывают с помощью компьютерного программного пакета, вычисляющего DIT %, что позволяет получить практические рекомендации по дальнейшей обработке вина.

ISTC 50. В вино добавляют битартрат калия из расчета 0,5 г/л. Образец помещают на водяную баню с температурой 36 °С на 30 мин. для полного растворения соли, после чего охлаждают до минус 4 °С (2 ч – белые и розовые вина и 4 ч – красные вина). Измеряют электропроводность до и после охлаждения. Электропроводность измеряют каждые 10 мин. Соответствующее компьютерное программное обеспечение рассчитывает ISTC 50. Белые и розовые вина считаются стабильным, если падение электропроводности составляет < 3 мкСм/см между 40 и 120 мин., красные – < 5 мкСм/см между 40 и 240 мин. анализа.

Высокая точность прогноза в сочетании с конкретными технологическими рекомендациями удобна для условий производства, но широкое распространение данного метода сдерживается специфичностью оборудования, укомплектованного соответствующим программным продуктом.

Таким образом, кондуктометрические тесты являются современными и широко распространенными в мировом виноделии способами контроля кристаллической стабильности. Большинство из них не требуют высокотехнологичного оборудования, просты в исполнении и доступны в условиях лаборатории винодельческого предприятия. Более четкое представление о склонности образца можно получить сочетанием величины температуры насыщения и холодового теста, в этом случае винодел получает фактический и долгосрочный прогноз кристаллической стабильности вина. Однако для внедрения данных методов в отечественное виноделие в рамках теххимического контроля требуется провести их апробацию, уточнить режимы и параметры анализа и установить критические величины показателей, свидетельствующие о потенциальной дестабилизации образца.

*Идентификация осадка*

Оценка склонности вин к тартратной дестабилизации также подразумевает определение природы осадка, сформировавшегося при хранении вина, в процессе холодового тестирования в лабораторных условиях или в готовой продукции.

В чистых пересыщенных растворах форма образо-

**Таблица 3.** Значение фактора кристаллизации и технологический вывод [37, 38]

**Table 3.** Numerical value of crystalization factor and technological conclusions

Значение фактора кристаллизации	Вывод
более 5	требуется обработка против кристаллической дестабилизации
2-5	достаточно перед розливом внести метавинную кислоту
0-2	образец стабилен
минус 3-0	была добавка метавинной кислоты или карбоксиметилцеллюлозы

**Таблица 4.** Значения теста для стабильных вин [11]

**Table 4.** Numerical values of conductometric test for stable wines

Тип вина	Изменение массовой концентрации калия, мг/л
сухое белое	≤ 20
полусладкое белое	≤ 30
сухое красное	≤ 50
сладкое	≤ 70

вавшихся кристаллов зависит от катионно-анионного состава [39], что подтверждается при микроскопировании осадка [36], однако идентификация осадка вина только по морфологическим признакам затруднительна. Это связано с возможным одновременным соосаждением битартрата калия и тартрата кальция, а также потерей растворимости других солей (двойного тартрата калия-кальция, малата кальция). На построение кристаллической решетки также влияет высокая концентрация фенольных и полисахаридных веществ, что приводит к формированию кристаллов атипичной формы (отсутствие осей симметрии и четких граней) [1, 39, 40].

Наиболее простым способом выявления катиона, участвующего в формировании осадка, является тест с раствором серной кислоты: в случае калиевой соли кристаллы растворяются, при наличии в составе кальция происходит мгновенное образование нового нерастворимого соединения – сульфата кальция (гипса). При микроскопировании это вещество идентифицируется по формированию сростка кристаллов игольчатой формы [27].

Определить катион также можно сжиганием кристаллического осадка в пламени спиртовой или газовой горелки: калий придает пламени фиолетовый цвет, кальций – кирпично-красный [27, 41].

Наиболее информативным вариантом идентификации осадка виннокислой соли является применение высокотехнологических методов, позволяющих анализировать различные жидкости. С помощью капиллярного электрофореза, атомно-абсорбционной спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии можно исследовать химический состав раствора, полученного при растворении кристаллов.

Точная идентификация природы кристаллов является важным моментом в установлении причины кристаллообразования и позволяет принять адекватные технологические меры по предотвращению дестабилизации готовой продукции.

## Выводы

Обобщение литературных данных позволяет заключить, что аналитическая база теххимического контроля в мировом виноделии представлена большим разнообразием методов прогнозирования кристаллической стабильности вин, различающихся заложенными принципами, параметрами проведения анализа, а также достоверностью получаемых прогнозов. На данный момент виноделы не располагают унифицированным высокоточным методом, что обуславливает необходимость разработки комплексной системы диагностики и выявления взаимосвязи их информативности с фактической устойчивостью вин.

## Источник финансирования

Работа выполняется в рамках Государственного задания Минобрнауки России № 0833-2019-0024.

## Financing source

The study was conducted under public assignment № 0833-2019-0024.

## Конфликт интересов

Не заявлен.

## Conflict of interests

No declared.

## Список литературы / References

1. Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. Understanding wine chemistry. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2016, 443 p.
2. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines. Trends in Food Science and Technology, 2012. 28 (1): 52-59.
3. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. Traité d'oenologie: Chimie du vin - Stabilisation et traitements. 5<sup>é</sup> ed. Paris: Dunod, 2004, T. 2: 656 p.
4. Гниломедова Н.В., Аникина Н.С., Червяк С.Н. Дестабилизация вин. Кристаллообразование калиевых солей // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2019, 3(109). С. 261-266. DOI: 10.35547/IM.2019.21.3.014. Gnilomedova N., Anikina N., Chervyak S. Wine destabilization. Potassium salts crystal formation. *Magarach. Viticulture and winemaking*, 2019, 3(109). pp. 261-266 (in Russian).
5. Гержикова В.Г., Червяк С.Н., Погорелов Д.Ю., Михеева Л.А., Щербина В.А. Влияние катионов на прогнозирование стабильности белых столовых виноматериалов к кристаллическим помутнениям // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2016, №3. С.25-27. Gerzhikova V.G., Cherviak S.N., Pogorelov D.Yu., Mikheieva L.A., Shcherbina V.A. The influence of cations on the prediction of white table base wine stability to crystal haze. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2016, № 3. pp. 25-27 (in Russian).
6. De Yoreo J.J., Vekilov P.G. Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54 (1): 57-93.
7. Ponce F., Mirabal-Gallardo Y., Versari A., Felipe Laurie V. The use of cation exchange resins in wines: Effects on pH, tartrate stability, and metal content. *Cien. Inv. Agr.*, 2018, 45(1): 82-92. DOI 10.7764/rcia.v45i1.1911.
8. Guise R., Filipe-Ribeiro L., Nascimento D., Bessa O., Nunes F.M., Cosme F. Comparison between different types of carboxymethylcellulose and other oenological additives used for white wine tartaric stabilization. *Food Chemistry*, 2014, 156: 250-257.
9. Zoecklein B. A Review of Potassium Bitartrate Stabilization of Wines. *Department of Horticulture. Virginia Polytechnic Institute and State University*, 1988. URL: <https://www.apps.fst.vt.edu/extension/enology/downloads/PotBitar.pdf> (date of application: 22.04.2019).
10. Zoecklein B., Fugelsang K.C., Gump B., Nury F.S. Wine Analysis and Production. *Tartrates and Instabilities Springer US*, New York, 1999: 228-241. doi 10.1007/978-1-4757-6967-8/.
11. Swarts A. A look at tartrate stabilization of wine in the South African wine industry. *PhD thesis Cape Wine Academy*, 2017 URL: <https://www.icwm.co.za/dissertations/downloadable-dissertations/100-2017-swarts-anton-a-look-at-tartrate-stabilisation-of-wine-in-the-south-african-wine-industry/file> (date of application: 10.04.2019).
12. Cold Stabilization Options for Wineries, 2016 <https://extension.psu.edu/cold-stabilization-options-for-wineries> (date of application: 06.05.2019).
13. Henriques P., Alves A.M.B., Rodrigues M., Geraldes V. Controlled freeze-thawing test to determine the degree of deionization required for tartaric stabilization of wines by electro dialysis. *Food Chemistry*, 2019, 278: 84-91.
14. Henriques P., Geraldes V., Alves A.M., Rodrigues M. Wine tartaric stabilization by electro dialysis. Water consumption reduction and development of a new test to determine the deionization degree to impose to electro dialysis. URL: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1689244997258037/Extended%20Abstract.pdf> (date of application: 05.05.2019).
15. The Australian Wine Research Institute. Measurement of Cold Stability of Wine. URL: [http://www.awri.com.au/industry\\_](http://www.awri.com.au/industry_)

- support/winemaking\_resources/laboratory\_methods/chemical/cold\_stab/ (date of application: 06.05.2019).
16. Haze and Sediments. Understanding Cold Stability Testing. URL: <https://www.etslabs.com/library/16> (date of application: 05.05.2019).
  17. Berg H.W., Keefer R.M. Analytical determination of tartrate stability in wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1959 (10) 3: 105-109.
  18. Агеева Н.М. Стабилизация виноградных вин: теоретические аспекты и практические рекомендации. Краснодар: СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2007, 251 с. Ageeva N.M. Stabilization of grape wines: theoretical aspects and practical recommendations. Krasnodar: *SKZNIISiV Rosselhozakademii*. 2007. 251 p. (in Russian).
  19. Berta P., Carosso M., Spertino M. Tartaric stability. URL: <https://www.goettert-software.de/downloads/CheckStab/Tartaric%20Stability-ENG.pdf> (date of application: 23.04.2019).
  20. Павленко Н.М., Огородник С.Т., Рудышина Н.М. Методы контроля обработки холодом. Современные методы регулирования технологических процессов виноделия // Сб. науч. тр. ВНИИВиПП "Магарач". Т. XXIII. Ялта, 1986. С.94-105. Pavlenko N.M., Ogorodnik S.T., Rudyshina N.M. Cold processing control methods. Modern methods of regulation of technological processes of winemaking // *Collection of scientific works VNIIViPP "Magarach"*. Vol. XXIII. Yalta, 1986. pp. 94-105.
  21. Devatine A., Gerbaud V., Gabas N., Blouin J. Prediction and mastering of wine acidity and tartaric precipitations: the Mextar® software tool. *Journal international des sciences de la vigne et du vin*, 2002, (36), 2: 77-91. DOI: <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2002.36.2.973>.
  22. Gerbaud V., Gabas N., Blouin J., Crachereau J.C. Study of wine tartaric acid salt stabilization by addition of carboxymethylcellulose (CMC): comparison with the «protective colloids» effect. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. 2010, 44(3): 135-150. doi: 10.20870/oeno-one.2010.44.4.1474.
  23. Bosso A., Panero L., Petrozziello M., Sollazzo M., Asproudi A., Motta S., Guaita M. Use of polyaspartate as inhibitor of tartaric precipitations in wines. *Food Chemistry*, 2015, 185, 17346: 1-6.
  24. Bosso A., Motta S., Petrozziello M., Guaita M., Asproudi A., Panero L. Validation of a rapid conductimetric test for the measurement of wine tartaric stability. *Food Chemistry*, 2016, 212: 821-827.
  25. Low L.L. Evaluation of tartrate stabilization technologies for wine industry. A dissertation for degree of Doctor of Philosophy. *The university of Adelaide*, Australia, 2007: 231.
  26. Cabrita, M.J., Garcia, R., Catarino, S. Recent developments in wine tartaric stabilization (Book Chapter). *Recent Advances in Wine Stabilization and Conservation Technologies*. Nova Science Publishers, 2016: 49-63.
  27. Методы технохимического контроля в виноделии / Под ред. В.Г. Гержиковой. [2-е изд]. Симферополь: Таврида, 2009. 304 с. Methods of technochemical control in winemaking / Edited by V.G.Gerzhikova. Simferopol: *Tavrida Publ.*, 2009. 304 p. (in Russian)]
  28. Щербина В.А., Гержикова В.Г., Ткаченко Д.П. Сравнительный анализ тестов на склонность белых столовых вин к кристаллическим помутнениям с их фактической стабильностью // Виноградарство и виноделие: Сб. науч. тр. НИВиВ «Магарач». Т.XLIII. Ялта, 2013: 63-65. Shcherbina V.A., Gerzhikova V.G., Tkachenko D.P. Comparative analysis of tests for the tendency of white table wines to crystalline opacities with their actual stability. *Viticulture and winemaking: Collection of scientific works of NIViV "Magarach"*. Vol.XLIII. Yalta, 2013: 63-65 (in Russian).
  29. Coulter A.D., Holdstock M.G., Cowey G.D., Simos, C.A., Smith P.A., Wilkes E.N. Potassium bitartrate crystallisation in wine and its inhibition. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2015/21: 627-641.
  30. Berovič, M., Košmer, T. Monitoring of potassium hydrogen tartrate stabilization by conductivity measurement. *Acta Chimica Slovenica*, 2008, 55(3): 535-540.
  31. Lambri M., Colangelo D., Dordoni R., De Faveri D.M. The effects of different protein:tannin ratios on the tartrate-holding capacity of wine model solutions. *Food research international*, 2014, 62: 441-447.
  32. Gómez Benítez J., Palacios Macías V.M., Veas López R., Pérez Rodríguez L. Prediction of tartrate stability of sherry wines by a conductimetric system with rapid response. *Food Chemistry*, 2003, 81(3): 457-462.
  33. Barron J.J., Ashton C. The effect of temperature on conductivity measurement. URL: [https://www.camlab.co.uk/originalimages/sitefiles/tech\\_papers/tempcondmeas.pdf](https://www.camlab.co.uk/originalimages/sitefiles/tech_papers/tempcondmeas.pdf) (дата обращения: 06.05.2019).
  34. Gonçalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., De Pinho M.N. Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature. *Journal of Food Engineering*, 2003, 59, Issue 2-3: 229-235.
  35. Marsh R. Stabilab™ - the new Standard in Tartrate Stability testing. URL: [https://www.winechek.com/item/download/22\\_b256fd705a926c68ea10504c31028d78](https://www.winechek.com/item/download/22_b256fd705a926c68ea10504c31028d78) (date of application: 05.05.2019).
  36. Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин/ Под ред. Валуйко Г.Г. Симферополь: Таврида, 2002. 207 с. Valuiko G.G., Zinchenko V.I., Mehuzla N.A. Grape wine stabilization. Edited by Valuiko G.G. Simferopol: *Tavrida Publ.*, 2002. 207 p. (in Russian).
  37. Зинкевич Э.Л., Гержикова В.Г., Щербина В.А. Фактор кристаллизации, как критерий определения склонности виноматериалов и вин к кристаллическим помутнениям // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 2013, 3: 38-40. Zinkevich E.L., Gerzhikova V.G., Shcherbina V.A. The crystallization factor, as a criterion for determining the propensity of wine materials and wines to crystalline opacities. *Horticulture, Viticulture and Winemaking of Moldova*. 2013, 3: 38-40 (in Russian).
  38. Friedrich G. Weinsteinstabilisierung notwendig. *Der Deutsche Weinbau*, 2004, 16-17: 22-26.
  39. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <https://chem21.info/info/890861/> (дата обращения: 25.04.2019). Chemist's guide 21. Chemistry and chemical technology. URL: <https://chem21.info/info/890861/> (date of application 25.04.2019).
  40. Lankhorst P.P., Voogt B., Tuinier R., Lefol B. Pellerin P., Virone C. Prevention of Tartrate Crystallization in Wine by Hydrocolloids: The Mechanism Studied by Dynamic Light Scattering. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65, Issue 40: 8-8929.
  41. Евразийская экономическая комиссия. 2.3. Идентификация 2.3.1. Качественные реакции. 05/2017:20301. URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/deptexreg/LS1/Documents/2.3.1%20.%20D0%9A%D0%B0%D1%87%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5%20%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8.pdf> (дата обращения: 07.05.2019). Eurasian Economic Commission 2.3. Identification 2.3.1. Quality reactions (date of application: 07.05.2019).