

Морфология кристаллов битартрата калия в вине при спонтанном кристаллообразовании

Нонна Владимировна Гниломедова, канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, 231462@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1784-2370>;

София Николаевна Червяк, канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, Sofi4@list.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9551-7448>;

Антонина Валерьевна Весютова, канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, foxt.80@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3815-5756>

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН», ул. Кирова 31, Ялта 298600, Российская Федерация

Кристаллообразование тартратных солей возможно на любой стадии производства вина, а также в готовой продукции, что является следствием пересыщенности системы вина анионами винной кислоты и катионами калия. Объектом исследования являлся кристаллический осадок белых столовых вин, дестабилизированных в результате естественного выпадения би-тартрата калия. Исследование кристаллов проводили методом световой микроскопии без покровного стекла с помощью микроскопа Микмед-5 (АО «ЛОМО», Россия) с системой визуализации и программным обеспечением Image Scope M. Показано, что изучаемый кристаллический осадок представлял собой калиевую соль винной кислоты без примеси тартрата кальция. Проведена систематизация размеров кристаллов битартрата калия. Установлено, что кристаллы от момента спонтанного образования в вине и до формирования плотного осадка проходят ряд этапов развития, при которых наблюдается изменение их размеров, формы и визуальной характеристики. Мелкие кристаллы представляют собой прозрачные бесцветные пластинки, не имеющие выраженных ребер. По мере роста они претерпевают существенные изменения, в результате чего формируются геометрически правильные объемные кристаллы с блестящими плоскими гранями. В дальнейшем кристаллы утрачивают блеск и прозрачность, приобретают сглаженную форму с потерей осей симметрии. Полученные результаты предназначены для совершенствования теххимического контроля в виноделии. Новые данные о размерах, морфологии и визуальной характеристике кристаллов битартрата калия могут быть использованы для оценки потенциальной нестабильности виномастерского материала, а также для анализа осадка дестабилизированной готовой продукции.

Ключевые слова: световая микроскопия; рост кристаллов; размер и форма кристаллов; осадок.

Одним из основных критериев качества вина является сохранение потребительских свойств на протяжении всего гарантийного срока хранения. Формирование осадка в результате кристаллообразования тартратных солей возможно как на всех этапах технологического цикла, так и в готовой про-

ORIGINAL RESEARCH

Morphology of potassium bitartrate crystals in wine during spontaneous crystal formation

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

Crystal formation of tartrate salts is possible at any stage of wine production, as well as in the finished product, which is a consequence of oversaturation of the system of wine with tartaric acid anions and potassium cations. The object of the study was a crystal sediment of white table wines destabilized in a result of natural precipitation of potassium bitartrate. Crystals were examined by the method of light microscopy without coverglass with the usage of Micmed-5 microscope (JSC "LOMO", Russia) with a system of visualization and Image Scope M software. The studied crystal sediment was represented by potassium salt of tartaric acid without admixture of calcium tartrate. Classification of sizes of potassium bitartrate crystals was carried out. It was established that crystals from the moment of spontaneous formation in wine to the formation of dense sediment, go through a number of stages of development, characterized by changes in their size, shape and visual features. Small crystals are the transparent colorless plates without edges. As they grow, they undergo significant changes, resulting in regular bulk crystals with shiny flat faces. Further the crystals lose their shine and transparency, get smoothed shape with the loss of center lines. The results obtained are intended to improve the techno-chemical control in winemaking. New data on sizes, morphology and visual characteristics of potassium bitartrate crystals can be used to assess the potential instability of wine materials, as well as to analyze the sediment of destabilized finished products.

Key words: light microscopy; crystal growth; size and form of crystals; sediment.

дукции, что является следствием пересыщенности системы вина анионами винной кислоты и катионами калия [1-5].

Битартрат калия (калия гидротартрат, КНТ), потерявший растворимость, представляет собой отдельные кристаллы, которые постепенно укрупняются, образуя сростки. При активной дестабилизации кристаллы формируют плотную «корку», значительная толщина которой может существенно затруднять технологические операции. Скорость потери растворимости битартрата калия зависит не только от концентрации действующих компонентов, но и от температуры вина. Последнее положено в основу обработки холодом, как наиболее распространенного и доступного способа кристаллической стабилизации [1-3, 6].

Понижение температуры за счет снижения энергии активации приводит к так называемой первичной кристаллизации соли – спонтанному формированию ядер (зародышей) кристаллов, вторичная кристаллизация происходит за счет достраивания их кристаллической решетки и роста. Первая стадия является достаточно длительной и приво-

Как цитировать эту статью:

Гниломедова Н.В., Червяк С.Н., Весютова А.В. Морфология кристаллов битартрата калия в вине при спонтанном кристаллообразовании // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2020; 22(1); С.73-76. DOI 10.35547/IM.2020.22.1.015

How to cite this article:

Gnilomedova N.V., Cherviakov S.N., Vesuyutova A.V. Morphology of potassium bitartrate crystals in wine during spontaneous crystal formation. Magarach. Viticulture and Winemaking, 2020; 22(1): 73-76. DOI 10.35547/IM.2020.22.1.015 (in Russian)

УДК 663.252:548

Поступила 03.02.2020

Принята к публикации 18.02.2020

© Авторы, 2020

дит к образованию нестабильных (легкоразрушаемых) структур, в то время как наличие матрицы в виде затравочных кристаллов позволяет сразу запустить механизм их укрупнения, минуя стадию индукции ядер, что значительно ускоряет образование осадка и обеспечивает уменьшение концентрации ионов ниже критического уровня [7, 8]. На кристаллообразование также влияет скорость охлаждения – стремительное образование виннокислого калия и выпадение его в осадок наблюдается при быстром понижении температуры вина [9]. Разнообразие морфологии кристаллов КНТ в зависимости от особенностей химического состава среды и наличия высокомолекулярных веществ описано в ряде работ [10, 11], при этом исследования в данном направлении носят описательный характер.

На сегодняшний день идентификация осадка преимущественно направлена на качественное определение солеобразующего катиона (калий или кальций) [12]. В то же время в научной и специальной литературе отсутствует единая система терминов для описания кристаллов. Такие дескрипторы, как мелкие/крупные или типичные/нетипичные носят субъективный характер и зависят от параметров микроскопирования и навыков исследователя в диагностике осадков вин. Это обуславливает необходимость разработки усовершенствованной системы идентификации кристаллов.

Целью данной работы являлось изучение кристаллов битартрата калия по морфологическим и визуальным признакам, сформировавшихся в процессе спонтанной дестабилизации вина.

Методика

Объектом исследования являлись осадки, образовавшиеся в результате кристаллической дестабилизации столовых белых сухих виноматериалов, устойчивых к необратимым коллоидным помутнениям. По значениям физико-химических показателей все образцы соответствовали требованиям ГОСТ (ГОСТ Р 32030-2013 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия). Объем выборки составил 15 образцов.

Пробу объемом 0,5 литра выдерживали в течение 3 месяцев при 5 °С, что соответствует нижнему уровню допустимого диапазона температуры хранения согласно требованиям нормативной документации (ГОСТ 32061-2013 Продукция винодельческая. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение). Анализ сформировавшегося кристаллического осадка проводили один раз в месяц. Визуально осадок оценивали при просмотре бутылки вина в проходящем луче света щелевого фонаря.

Исследование микропрепаратов кристаллических осадков проводили в капле вина без покровного стекла с помощью микроскопа Микмед-5 (АО «ЛОМО», Россия) с системой визуализации и программным обеспечением Image Score M. Идентификацию кристаллического осадка проводили по специфической реакции с раствором серной кислоты [13].

Результаты

Исследуемая выборка образцов отличалась по срокам кристаллической стабильности, в течение первого месяца хранения потеря растворимости КНТ от-

Таблица. Характеристика кристаллов битартрата калия, выпавших в осадок при дестабилизации вина

Table. Characteristics of potassium bitartrate crystals, precipitated during the destabilization of wine

Величина кристаллов	Длина, мкм	Визуальная характеристика при просмотре вина в проходящем луче света
очень мелкие	2-10	блеском не обладают, отдельные кристаллы не выявляются
мелкие	11-50	обладают ярким блеском, отдельные кристаллы не выявляются
средние	51-150	частично утрачивают блеск, отдельные кристаллы не выявляются, заметны сростки кристаллов
крупные	151-350	имеют матовую поверхность, заметны отдельные кристаллы и их сростки
очень крупные	более 350	поверхность окрашивается в цвет вина, хорошо заметны отдельные кристаллы

мечена в 5 случаях, второго – 6, третьего – 4.

Анализ осадка, проведенный путем микроскопирования и визуального осмотра, позволил установить определенные тенденции развития размеров и морфологических особенностей кристаллов. На основании систематизации полученных данных выделено 5 групп: очень мелкие, мелкие, средние, крупные, очень крупные (таб.).

Очень мелкие кристаллы, размером порядка нескольких микрон, визуально не обнаруживаются. По мере роста они приобретают плоские грани, способные отражать свет, заметный при просмотре вина в луче проходящего света. Дальнейшее увеличение размеров приводит к снижению блеска, с последующей его потерей, что связано с образованием новых микрокристаллов на гранях, придающих поверхности шероховатость и пониженную отражающую способность. «Старый» кристаллический осадок окрашивается в цвет вина за счет соосаждения высокомолекулярных веществ, в первую очередь фенольных соединений.

Форма кристаллов битартрата калия значительно варьирует и в некоторой степени зависит от их размера (рис. 1-6). Так, преодолев стадию зародыша (нуклеуса), очень мелкие и мелкие кристаллы имеют ланцетовидную с вогнутыми или скошенными концами форму. По мере достраивания широкая грань приобретает заостренную форму (рис. 2 и 3). На этой стадии пластинчатые кристаллы схожи с частицами слюды. Дальнейший их рост приводит к появлению ребер, что формирует правильный объемный многогранник с выраженными осями симметрии (рис. 6 (2)), прозрачность частично сохраняется (просвечивается расположенный ниже объект). По мере «старения» кристалла четкие линии сглаживаются, грани искривляются и приобретают шероховатую поверхность (рис. 4-6). Структурные изменения крупных и очень крупных кристаллов приводят к полной потере прозрачности, зачастую происходит страстание кристаллов и образование плотного коркообразного осадка, разрушаемого при физическом воздействии. В большинстве случаев крупные кристаллы несимметричны и по внешнему виду напоминают семена подсолнечника. На этих стадиях визуально заметны отдельные кристаллы и их сростки.

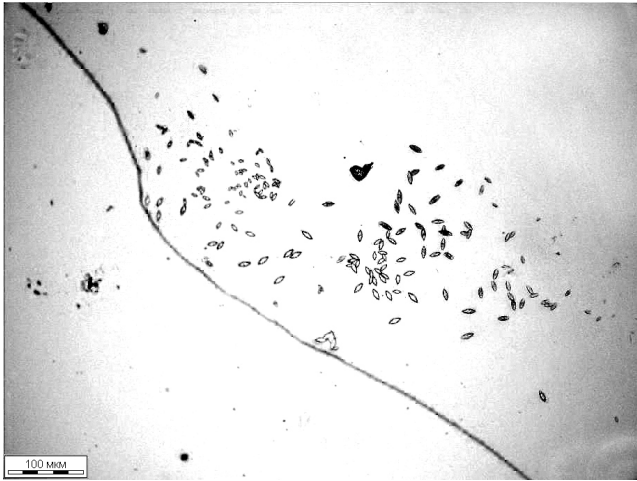


Рис. 1. Мелкие кристаллы
Fig. 1. Small crystals

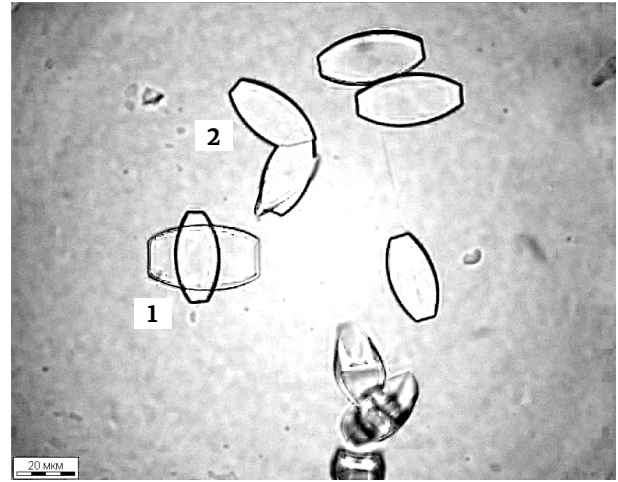


Рис. 2. Мелкие кристаллы. Хорошо видна их прозрачность (1) и начало срастания (2)
Fig. 2. Small crystals. Their transparency (1) and the beginning of intergrowth (2) are clearly visible

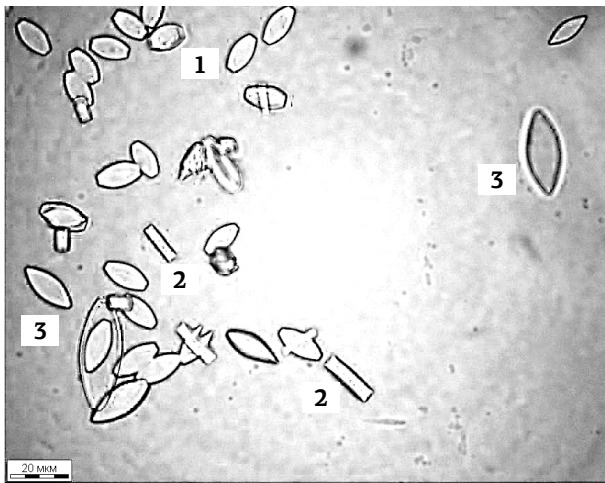


Рис. 3. Мелкие кристаллы (1 – вид сверху; 2 – вид сбоку). По мере роста кристалла широкая грань достраивается (1), приобретая заостренную форму (3)
Fig. 3. Small crystals (1 – top view; 2 – side view). As the crystal grows, the wide face is completed (1), assuming a sharp-pointed shape (3)

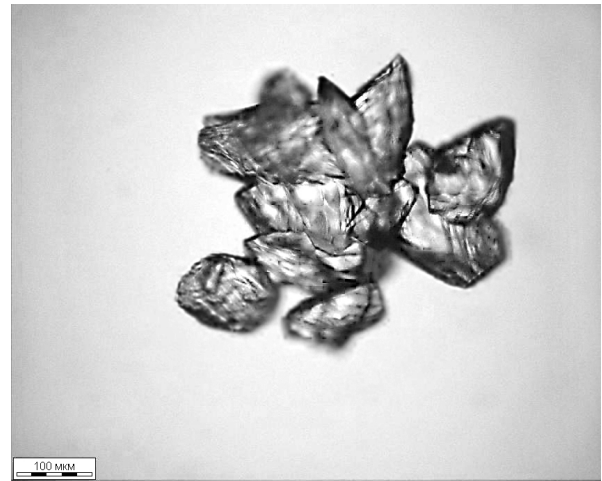


Рис. 4. Сросшиеся кристаллы среднего размера, сформировавшие плотный осадок
Fig. 4. Interlocked crystals of medium size, developed dense sediment



Рис. 5. Крупный непрозрачный кристалл, утративший строгую ромбовидную форму
Fig. 5. Big opaque crystal, lost strict diamond shape

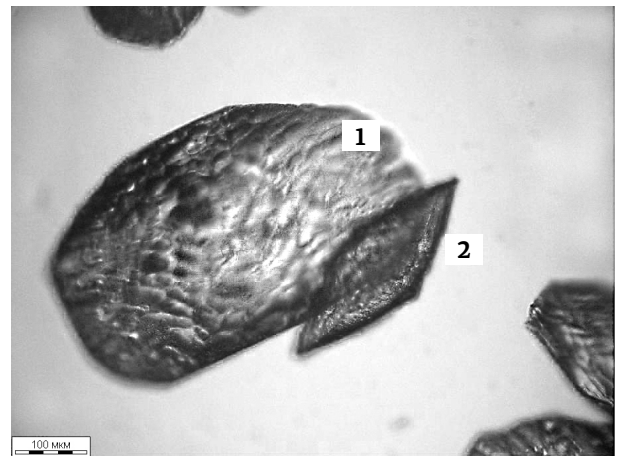


Рис. 6. Очень крупный непрозрачный кристалл, утративший ребра и грани (1); прозрачный кристалл ромбовидной формы (2)
Fig. 6. Very big opaque crystal, lost edges and faces (1); transparent crystal of a diamond shape (2)

Установлено, что в большинстве случаев осадок состоит из кристаллов различного размера с преобладанием какой-либо одной фракции, что связано с продолжительностью и непрерывностью процесса их формирования. В значительной степени визуальные особенности осадка и его характеристика при микроскопировании зависят от условий дестабилизации. Так, при наличии факторов, способствующих активной кристаллизации КНТ (высокая концентрация действующего начала – винной кислоты и калия, быстрое и/или значительное охлаждение (до температуры, близкой к точке замерзания)) происходит формирование большего количества мелких кристаллов. При медленном кристаллообразовании формируются более крупные кристаллы правильной формы с блестящими гранями, которые со временем также утрачивают прозрачность и гладкость поверхности. При активном кристаллообразовании осадок может состоять из кристаллов среднего размера (рис. 4).

Следует отметить, что закономерности развития кристаллов сохраняются независимо от скорости их формирования. Так, кристаллы, образовавшиеся в дестабилизированных образцах в различное время от начала эксперимента, отличались размерами, но характеризовались одинаковой тенденцией развития форм.

Выводы

Полученные результаты предназначены для усовершенствования технокимического контроля в виноделии. Новые данные о размерах, морфологии и визуальной характеристике кристаллов битартрата калия могут быть использованы для анализа потенциальной нестабильности виноматериала, а также для более точной характеристики осадка дестабилизированной готовой продукции.

Таким образом, кристаллы, от момента спонтанного образования в вине и до формирования плотного осадка, проходят ряд этапов развития, при которых наблюдается изменение их размеров, морфологии и визуальной характеристики. Мелкие кристаллы представляют собой прозрачные бесцветные пластинки, не имеющие выраженных ребер. По мере роста они претерпевают существенные изменения, в результате чего формируются геометрически правильные объемные кристаллы с блестящими плоскими гранями. В дальнейшем кристаллы утрачивают блеск и прозрачность, приобретают сглаженную форму с потерей осей симметрии. Полученные закономерности распространяются на белые столовые вина и не затрагивают особенности морфологии кристаллов красных столовых, а также ликерных вин.

Работа будет продолжена в направлении изучения влияния эндо- и экзогенных высокомолекулярных веществ, а также физико-химических показателей вин на морфологию кристаллов битартрата калия.

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. Lampíř, L., Žaloudek, J. Influence of summer management practices and date of harvesting on organic acids concentration and sugar concentration in grapes of *Vitis vinifera* L., cv. Riesling. *Horticultural Science*, 2018, 45(4): 213-218. DOI:10.17221/213/2017-HORTSCI.
3. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines. *Trends in Food Science and Technology*, 2012, 28 (1): 52-59. DOI:10.1016/j.tifs.2012.06.005
4. 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. pp. 627-641.
5. Гержикова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Погорелов Д.Ю., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Влияние физико-химических показателей вин на значения температуры насыщения. «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2019, 21(4). С.344-348. DOI: 10.35547/IM.2019.21.4.013. Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesyutova A.V., Pogorelov D.Yu., Ermikhina M.V., Ryabinina O.V. Influence of physico-chemical indices of wines on saturation temperature. *Magarach. Viticulture and Winemaking*, 2019; 21(4). pp. 344-348 (in Russian).
6. Cosme F., Vilela A., Jordão A.M. The role of tartaric acid in grapes and wines (Book Chapter). *Advances in Chemistry Research*, 2017, 40. pp. 198-216.
7. De Yoreo J.J., Vekilov P.G. Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54 (1). pp. 57-93. DOI: 10.2113/0540057.
8. Гниломедова Н.В., Аникина Н.С., Червяк С.Н. Дестабилизация вин. Кристаллообразование калиевых солей. «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2019, 21(3). С. 261-266. DOI: 10.35547/IM.2019.21.3.014. Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Chervyak S.N. Wine destabilization. Potassium salts crystal formation. *Magarach. Viticulture and Winemaking*, 2019, 21(3). pp. 261-266 (in Russian).
9. Kherici S., Benouali D., Benyetou, M., Ghidossi, R., Lacampagne S., Mietton-Peuchot M. Study of Potassium Hydrogen Tartrate Unseeded Batch Crystallization for Tracking Optimum Cooling Mode. *Oriental Journal of Chemistry*, 2015, 31(1). pp. 249-255. DOI:10.13005/ojc/310127.
10. 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: 40. pp. 8923-8929. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01854.
11. Bajul A., Gerbaud V., Teychene S., Devatine A., Bajul G. Effect of carboxymethylcellulose on potassium bitartrate crystallization on model solution and white wine. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 472. pp. 54-63. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2017.03.024.
12. Методы технокимического контроля в виноделии / Под ред. В.Г. Гержиковой. [2-е изд]. Симферополь: Таврида, 2009. 304 с. Methods of techno-chemical control in winemaking / Edited by V.G. Gerzhikova. *Simferopol: Tavrida Publ.*, 2009. 304 p. (in Russian)
13. 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. Gnilomedova N.V., Chervyak S.N., Vesyutova A.V. Prediction of crystalline stability of wines. A review of methods. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2019, 21(4). pp. 349-356 (in Russian).