

## Влияние соотношений компонентов на склонность столовых виноматериалов к кристаллическим кальциевым помутнениям

Виктория Григорьевна Гержилова, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, hv26@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3211-4507>;

Надежда Станиславовна Аникина, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией химии и биохимии вина, hv26@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5282-3426>;

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

Марианна Вадимовна Ермихина, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина; mariannaermikhina@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6388-9706>;

Ольга Викторовна Рябинина, мл. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, olgar@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5078-4515>

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

Одним из наиболее распространенных видов кристаллических помутнений вин является образование кристаллов виннокислых солей в готовой продукции. Обеспечение ее розливостойкости достигается путем использования современных методов диагностики и технологическими приемами обработки виноматериалов. Кристаллические помутнения вин связаны с образованием калиевых и кальциевых солей винной кислоты. Винная кислота является органической кислотой вина, которая диссоциирует на анионы раньше других кислот. Так, при pH 2,87 она распадается на недиссоциированную (молекулярную) форму винной кислоты (56,1 % ее общего содержания), на битартратную (I степень диссоциации) – 41,7 %, тартратную (II степень диссоциации) – 2,2 %. При pH = 3,95 соотношение форм составляет соответственно 6,5; 57,8; 35,7%. Аналогичные результаты диссоциации яблочной кислоты при pH = 2,87 составляют 77,0; 22,8; 0,2% ее общего содержания; при pH 3,95 – 20,0; 71,4; 8,6% ее концентрации. При pH 3,0 соотношение молекулярных форм винной и яблочной кислот составляет 0,68, диссоциированных по I ступени – 1,69; по II ступени – 11,0. Целью работы послужило выявление взаимосвязи между показателями катионно-анионного состава виноматериалов и их склонностью к кальциевым помутнениям. Объекты исследования: 64 образца белых столовых виноматериалов, в которых определено pH, температура насыщения тартратом кальция, содержание винной кислоты, кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), тартрат-ионов ( $\text{T}^{2-}$ ). Показано, что pH является важной характеристикой склонности вин к кристаллическим кальциевым помутнениям, так как его значения определяют степень диссоциации винной кислоты. В результате математической обработки экспериментальных данных выявлена взаимосвязь температуры насыщения ( $\text{CaTar}$ ) и соотношений  $\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ , винной кислоты/pH (коэффициент множественной корреляции  $r=0,78$ ). Результаты работы будут использованы для усовершенствования системы диагностики вин при оценке их склонности к кальциевым помутнениям.

**Ключевые слова:** степень диссоциации кислот; температура насыщения тартратом кальция; pH, винная кислота.

### Как цитировать эту статью:

Гержилова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Влияние соотношений компонентов на склонность столовых виноматериалов к кристаллическим кальциевым помутнениям // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2020; 22(1); С.69-72. DOI 10.35547/IM.2020.22.1.014

### How to cite this article:

Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesjutova A.V., Ermikhina M.V., Ryabinina O.V. Influence of components ratio on the tendency of table wine materials to crystalline calcium haze. Magarach. Viticulture and Winemaking, 2020; 22(1); С.69-72. DOI 10.35547/IM.2020.22.1.014 (in Russian)

УДК 663.251

Поступила 12.02.2020

Принята к публикации 18.02.2020

© Авторы, 2020

### ORIGINAL RESEARCH

## Influence of components ratio on the tendency of table wine materials to crystalline calcium haze

Viktoriya Grigoryevna Gerzhikova, Nadezhda Stanislavovna Anikina, Antonina Valerievna Vesjutova, Marianna Vadimovna Ermikhina, Olga Viktorovna Ryabinina

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

One of the most common types of crystalline haze of wines is the formation of crystals of tartaric salts in the finished products. Wine stability after bottling is achieved by using modern diagnostic methods and technological approaches of processing wine materials. Crystalline haze of wines is associated with the formation of potassium and calcium salts of tartaric acid. Tartaric acid is the organic acid of wine that dissociates into anions earlier than other acids. Thus, at pH 2,87, it breaks down into the undissociated (molecular) form of tartaric acid (56,1% of its total content), bitartrate (I stage of dissociation) – 41,7%, tartrate (II stage of dissociation) – 2,2 %. At pH = 3,95, the ratio of forms is 6,5; 57,8; 35,7%, respectively. Similar results of dissociation of malic acid at pH = 2,87 are 77,0; 22,8; 0,2% of its total content; at pH = 3,95 they are 20,0; 71,4; 8,6% of its concentration. At pH = 3,0, ratio of the molecular forms of tartaric and malic acids is 0,68, dissociated according to I stage – 1,69; II stage – 11,0. Study objective is to identify the relationship between the cationic-anionic composition of wine materials and tendency to calcium haze. Objects of the study are 64 samples of white table wine materials, with the determined parameters of pH, temperature of saturation of calcium tartrate, content of tartaric acid, calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), tartrate ions ( $\text{T}^{2-}$ ). It is shown that pH is an important characteristic of the tendency of wines to crystalline calcium haze, since its values determine the degree of dissociation of tartaric acid. As a result of mathematical processing of the experimental data, the relationship between the saturation temperature ( $\text{CaTar}$ ) and the ratios  $\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ , tartaric acid / pH (coefficient of multiple correlation  $r = 0,78$ ) was revealed. The results of the study will be used to improve the system of wine diagnostic tests in assessing the tendency to calcium haze.

**Key words:** degree of dissociation of acids; saturation temperature of calcium tartrate; pH; tartaric acid.

**Введение.** Важной составляющей качества готовой винодельческой продукции является ее стабильность, которая обеспечивается научно разработанными методами диагностики склонности виноматериалов к помутнениям коллоидного или кристаллического характера и технологическими приемами их обработки.

Кристаллические помутнения связаны с образованием малорастворимых солей винной кислоты с катионами калия или кальция [1, 2]. Диагностике кристаллических помутнений виноградных вин посвящены работы Валушко Г.Г. и сотр. [3], Огородник С.Т., Рудышиной Н.М. [4], Агеевой

Н.М. [5], Павленко Н.М. и сотр. [6].

В последнее время в аналитической практике заводских и научных лабораторий получили распространение кондуктометрические методы измерения электропроводности виноматериалов до и после внесения в них битартрата калия или тартрата кальция [7-10]. В основе кондуктометрических методов лежат представления о диссоциации битартрата калия и тартрата кальция виноматериалов до катионов и анионов в присутствии добавляемого извне избытка этих солей для формирования насыщенных растворов. Технологическое значение этого явления, диагностируемого аналитически как температура насыщения, выражаемая в виде градусов Цельсия, обозначает температуру хранения виноматериала без потери его стабильности [11-13].

Нами установлена зависимость между температурой насыщения виноматериалов битартрата калия и массовыми концентрациями битартрат-ионов и катионов калия [9]. Показано, что катионы  $Na^+$  или  $Mg^{2+}$  образуют с анионами винной кислоты двойные соли, которые имеют более высокую растворимость при рН вина [12]. Двойные соли не блокируют процесс обработки виноматериалов холодом, так как при снижении температуры происходит вытеснение из них катионов натрия и магния и замещение ионами калия и кальция, которые образуют нерастворимые соли с винной кислотой и выпадают в осадок [14]. Установлен эффект различных протеинов, взаимодействующих с танинами и влияющих на кристаллообразование [14].

Целью наших исследований было выявление взаимосвязи между показателями катионно-анионного состава виноматериалов и их склонностью к кальциевым помутнениям.

#### Методика исследований

В работе использовали 64 образца белых обработанных виноматериалов, выработанных на предприятиях Крыма. В образцах определяли следующие показатели: рН, электропроводность, массовую концентрацию винной и яблочной кислот, катионов кальция, тест на склонность к кристаллическим кальциевым помутнениям (температура насыщения тартратом кальция ( $CaTar$ )) общепринятыми в виноделии методами [9, 12]. Массовую концентрацию форм винной и яблочной кислот получали расчетным путем по таблицам зависимости степени диссоциации органических кислот от рН [15]. На основании экспериментальных данных проводили расчет соотношений и математических зависимостей.

#### Результаты и обсуждение

Винная кислота является достаточно сильной органической кислотой вина, так как процесс ее диссоциации начинается при величине рН=2,8 [4, 8, 9, 11, 15]. При значении рН=2,87 (рис.1), которое отмечается в винах, содержа-

щих 4-5 г/л винной кислоты, процесс ее диссоциации сопровождается образованием недиссоциированной (молекулярной), диссоциированных битартратной (I ступень) и тартратной форм (II ступень). Процесс диссоциации яблочной кислоты при указанном рН состоит в преобладании молекулярной формы над диссоциированными формами бималат- и малат-ионов.

При величине рН=3,95 в винах, содержащих значительное количество катионов металлов, распределение форм винной и яблочной кислот меняется: возрастает доля форм диссоциированных кислот, способных к кристаллообразованию (образованию нерастворимых солей). Сравнение степеней диссоциации винной и яблочной кислот по II ступени показывает, что образование тартромалата кальция представляется уникальным явлением в виноматериалах из-за соотношения тартратных форм указанных кислот 4:1 [16].

Изучение влияния показателей исследуемых виноматериалов на величину температуры насыщения тартратом кальция позволило разделить образцы на две группы (табл.). В первой представлены образцы с высоким содержанием винной кислоты (4,87-5,21 г/л) и кальция (0,064-0,129 г/л), низким значением рН (2,87-2,98), которые обуславливают незначительную степень диссоциации винной кислоты, доля тартрат-иона составляет 2,3-2,8 %. При повышении рН отмечено увеличение значения показателя  $T^2/Ca^{2+}$  на 64 % и снижение значений соотношения «винная кислота/рН» (ВК/рН) на 10 %. Характер изменения показателя  $CaTar$  соответствует динамике значений исследуемых соотношений: повышает свои значения при увеличении первого и снижает их при увеличении второго.

Во вторую группу вошли образцы с более низкими концентрациями винной кислоты (2,02-2,75 г/л). Значения рН в данных образцах варьировали от 3,26 до 3,39, массовая концентрация ионов кальция составляла 0,079-0,095 г/л. Два образца характеризовались одинаковым содержанием винной кислоты – 2,2 г/л, но разными величинами рН

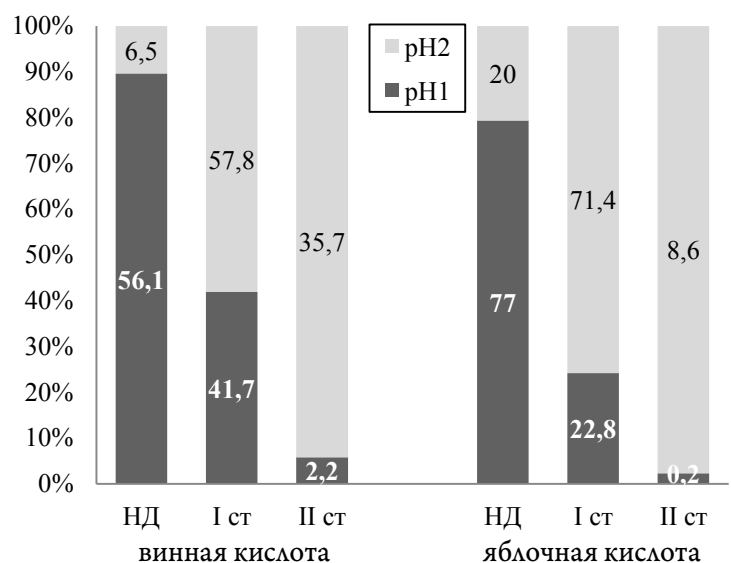


Рис. 1. Формы органических кислот в зависимости от рН: НД – недиссоциированная; I ст. – первая ступень диссоциации; II ст. – вторая ступень диссоциации рН1=2,87; рН2=3,95  
Fig. 1. Forms of organic acids depending on pH: UD – undissociated; I st. - first stage of dissociation; II st. - second stage of dissociation рН1=2,87; рН2=3,95

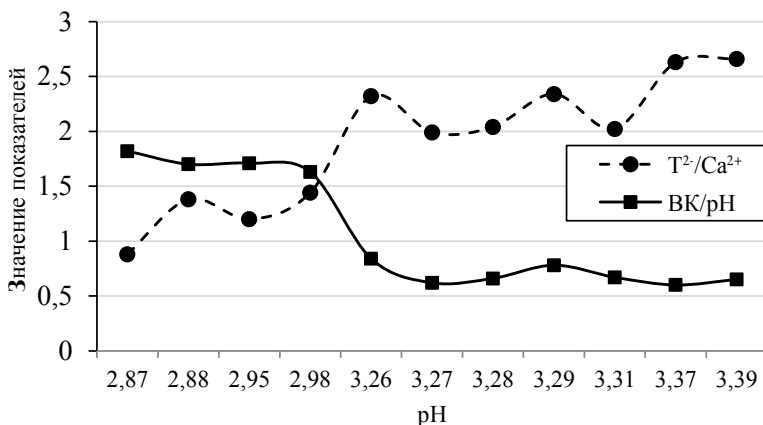
**Таблица.** Влияние значений энохимических показателей виноматериалов на температуру насыщения тартратом кальция

**Table.** Influence of values of enochemical parameters of vine materials on saturation temperature of calcium tartrate

рН	Массовая концентрация, г/л			Соотношение		Температура насыщения СаТар, °С
	винной кислоты	винной кислоты II степени диссоциации	иона Са <sup>2+</sup>	T <sup>2-</sup> /Са <sup>2+</sup>	ВК/рН	
3,37	2,02	0,208	0,079	2,63	0,60	23,3
3,27	2,04	0,159	0,080	1,99	0,62	19,4
3,39	2,21	0,239	0,090	2,66	0,65	20,3
3,28	2,16	0,173	0,085	2,04	0,66	19,2
3,31	2,21	0,192	0,095	2,02	0,67	23,5
3,29	2,57	0,213	0,091	2,34	0,78	22,1
3,26	2,75	0,209	0,090	2,32	0,84	21,3
2,98	4,87	0,151	0,105	1,44	1,63	22,8
2,88	4,90	0,108	0,064	1,38	1,70	22,5
2,95	5,05	0,141	0,118	1,20	1,71	21,3
2,87	5,21	0,114	0,129	0,88	1,82	19,8

– 3,31 и 3,39, что связано с особенностями минерального состава виноматериалов. Как показано ранее, молярное соотношение «сумма натрия и магния/кальция» в диапазоне 2,95–4,30 обуславливает значение рН = 3,26–3,32, а в области 2,13–3,50 – рН = 3,12–3,25 [12]. По данным литературы, значение температуры насыщения виноматериалов тартратом кальция не должно превышать 20°C [7, 12, 16]. В исследуемых образцах значения данного показателя были достаточно высоки и колебались в диапазоне 19,2–23,3°C. При этом значения расчетных соотношений T<sup>2-</sup>/Са<sup>2+</sup> и «винная кислота/рН» составили 2,04–2,63 и 0,66–0,60 соответственно.

В ходе проведения исследований нами было проанализировано более 10 соотношений компонентного состава виноматериалов и показателей их физико-химических свойств. При обобщении результатов исследования были выбраны два расчетных соотношения (рис. 2). Соотношение T<sup>2-</sup>/Са<sup>2+</sup> отражает ионный баланс участников процес-



**Рис. 2.** Взаимосвязь расчетных соотношений и рН  
**Fig. 2.** Relationship between design ratios and pH

са кристаллической кальциевой дестабилизации, а показатель ВК/рН демонстрирует вклад винной кислоты в формировании активной кислотности винной среды и количество винной кислоты, приходящейся на единицу рН.

Математическая обработка результатов исследования позволила выявить и описать взаимосвязи исследуемых показателей. Зависимость температуры насыщения тартратом кальция от показателя ионного баланса выражена следующим образом (коэффициент линейной корреляции  $r = 0,65$ ):

$$Y = 23,7 - 3,56 \times X_1,$$

где  $Y$  – СаТар, °С,  $X_1$  – соотношение массовых концентраций, г/л, тартрат-ионов и катиона кальция.

Уравнение, описывающее связь расчетного соотношения ВК/рН и значений теста на склонность к кальциевым помутнениям, имеет вид ( $r = 0,74$ ):

$$Y = 15,3 + 0,29 \times X_2,$$

где  $Y$  – СаТар, °С,  $X_2$  – соотношение массовой концентрации битартрат-ионов, г/л, и рН.

Взаимосвязь изучаемых соотношений, описывающая различные стороны процесса кальциевых помутнений, отражается в уравнении множественной регрессии (коэффициент множественной корреляции  $r = 0,78$ ):

$$Y = 18,8 - 1,75 \times X_1 + 0,2 \times X_2.$$

Полученное уравнение характеризует роль изучаемых расчетных соотношений в диагностике склонности виноматериалов и вин к кристаллической кальциевой дестабилизации. Чем выше соотношение ионов участников процесса, тем ниже температура насыщения тартратом кальция. Возрастание количества винной кислоты, приходящейся на единицу рН, снижает устойчивость системы вина к кристаллообразованию.

## Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена зависимость между участниками процесса формирования кристаллических кальциевых помутнений вина: температура насыщения тартратом кальция определяется балансом тартрат-ионов и катионов кальция в среде вина, рН которой регулируется содержанием винной кислоты. Сложные взаимосвязи между массовой концентрацией ионов кальция, винной кислоты, степенью ее диссоциации и величиной рН описаны математически уравнением множественной регрессии. Результаты работы будут использованы для усовершенствования системы диагностики вин при оценке их склонности к кристаллическим кальциевым помутнениям.

## Источник финансирования

Не указан.

## Financing source

Not specified.

## Конфликт интересов

Не заявлен.

## Conflict of interests

Not declared.

## Список литературы/References

1. Зинченко В.И., Таран Н.Г., Гнетько Л.В. Прогнозирование стабильности виноматериалов и вин к кальциевым помутнениям / Сб. науч. тр. ИВиВ «Магарач». 2000. Т. XXXI. С. 46-49.  
Zinchenko V.I., Taran N.G., Gnet'ko L.V. Prediction of stability of wine materials and wines to calcium turbidity. *Collection of scientific works IViV «Magarach»*. 2000. Vol. XXXI. pp. 46-49 (in Russian).
2. Кишковский З.Н., Линецкая А.Е. Кристаллические помутнения вин и их предупреждение // Виноград и вино России. 2000. № 2. С. 30-33.  
Kishkovskij Z.N., Linetskaya A.E. Crystal clouding of wines and their prevention. *Grapes and wine of Russia*. 2000. № 2. pp. 30-33 (in Russian).
3. Валушко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин / Под ред. Г.Г. Валушко. Симферополь: Таврида, 2002. 207 с.  
Valuiko G.G., Zinchenko V.I., Mekhuzla N.A. Grape wine stabilization. Ed. by Valuiko G.G. *Simpheropol: Tavrida*, 2002. 207 p. (in Russian).
4. Огородник С.Т., Рудышина Н.М. Оценка стабильности вин против кристаллических помутнений по содержанию калия и винной кислоты // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1982. № 8. С. 29-30.  
Ogorodnik S.T., Rudyshina N.M. Assessment of the stability of wines against crystalline turbidity by the content of potassium and tartaric acid. *Horticulture, viticulture and winemaking of Moldova*. 1982. № 8. pp. 29-30 (in Russian).
5. 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: North Caucasus Zonal Research Institute of Horticulture and Viticulture of Russian Agricultural Academy*. 2007. 251 p. (in Russian).
6. 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 (in Russian).
7. Щербина В.А., Гержилова 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. ИВиВ «Магарач». Т. XLIII. Ялта, 2013. – С.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. pp. 63-65 (in Russian).
8. Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. Understanding wine chemistry. New York. John Wiley & Sons. 2016. 470 p.
9. Гержилова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Погорелов Д.Ю., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Влияние физико-химических показателей вин на значение температуры насыщения // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2019. № 4. С. 344-348.  
Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Veslyutova 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. № 4. pp. 344-348 (in Russian).
10. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines. *Trends in Food Science and Technology*, 2012. 28 (1). pp. 52-59.
11. 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. DOI: 10.35547/iM.2019.21.3.014 (in Russian).
12. Гержилова 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., Chervyak S.N., Pogorelov D.Yu., Mikheieva L.A., Shcherbina V.A. The influence of cations on the prediction of white table wine stability to crystal haze. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2016. № 3. pp. 25-27 (in Russian).
13. 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. pp. 821-827.
14. 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.
15. Berg H.W., Keefer R.M. Analytical determination of tartrate stability in wine. *Am. J. Enol. Vitic.* January 1959 (10). pp. 105-109.
16. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. *Traité d'oenologie. Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. Paris, 2004. Vol. 2. 656 p.