

Изучение взаимосвязей участников кристаллообразования в столовых винах

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, <https://orcid.org/0000-0001-6457-2129>;

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", 298600, Россия, Республика Крым, г. Ялта, ул. Кирова, 31

Изучались процессы формирования тартратных солей калия и кальция в винах в зависимости от различных соотношений компонентов и pH. В работе использовано 212 образцов белых столовых сухих вин, выработанных на предприятиях Крыма. В образцах определяли значения pH, массовую концентрацию винной кислоты и ее форм, катионов калия и кальция, температуру насыщения вин битартратом калия (Тнас КНТар) и тартратом кальция (Тнас СаТ). По экспериментальным данным рассчитывали соотношения: винной кислоты к pH, битартратной формы к катиону калия (HT^-/K^+), тартратной формы к катиону кальция ($\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$), а также двух последних соотношений к pH. Полученные данные обрабатывались в программной среде Excel MS Office. Установлен различный характер процессов, протекающих в винах под влиянием pH: повышение значения Тнас КНТар сопровождается снижением pH, повышение Тнас СаТ – возрастанием pH. Увеличение вклада содержания винной кислоты на единицу pH приводит к повышению склонности образцов к образованию тартратных солей. Между температурой насыщения вин битартратом калия и тартратом кальция установлена линейная зависимость ($R^2 = 0,963$ и $0,968$). Общим признаком формирования калиевых и кальциевых тартратных солей в вине является зависимость температуры насыщения от соотношений (HT^-/K^+)/pH и ($\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$)/pH. Полученные результаты будут использованы для совершенствования методики диагностики кристаллических помутнений вин.

Ключевые слова: кристаллическая дестабилизация вин; тартратные соли; температура насыщения; формы винной кислоты.

Причиной кристаллических помутнений виноматериалов и вин является образование малорастворимой соли битартрата калия и нерастворимой

Как цитировать эту статью:

Гержилова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Изучение взаимосвязей участников кристаллообразования в столовых винах // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2020; 22(3); С.272-276. DOI 10.35547/IM.2020.22.3.017

How to cite this article:

Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesuyutova A.V., Ermikhina M.V., Riabinina O.V. Study of the relationships between the builders of crystal formation in table wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2020; 22(3): 272-276. DOI 10.35547/IM.2020.22.3.017

УДК 663.251

Поступила 03.08.2020

Принята к публикации 01.09.2020

© Авторы

ORIGINAL RESEARCH

Study of the relationships between the builders of crystal formation in table wines

Victoria Grigorievna Gerzhikova, Nadezhda Stanislavovna Anikina, Antonina Valerievna Vesuyutova, Marianna Vadimovna Ermikhina, Olga Victorovna Riabinina

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

The processes of formation of potassium and calcium tartrate salts in wines were studied in accordance with the equivalence ratio and pH. During the work we used 212 samples of white table dry wines produced in the enterprises of Crimea. The values of pH, mass concentration of tartaric acid and its forms, potassium and calcium cations, temperature of wine saturation with potassium bitartrate (Tsat KHTar) and calcium tartrate (Tsat CaT) were determined in samples. Experimental entries were used to calculate the ratios: tartaric acid to pH, bitartrate form to potassium cation (HT^-/K^+), tartrate form to calcium cation ($\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$), as well as the last two ratios to pH. The entries obtained were processed in Excel MS Office software. Different nature of processes in wines under the influence of pH was established: an increase in the value of Tsat KHTar is accompanied by a decrease in pH, an increase in Tsat CaT - by an increase in pH. An increase in the contribution of tartaric acid content per pH unit leads to an increase in the tendency of samples to form tartrate salts. A linear dependence was established between the saturation temperature of wines with potassium bitartrate and calcium tartrate ($R^2 = 0.963$ and 0.968). A common feature of the formation of potassium and calcium tartrate salts in wine is the dependence of the saturation temperature on the ratios (HT^-/K^+)/pH and ($\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$)/pH. The results obtained will be used to improve the methods of diagnosing the crystalline haze of wines.

Key words: crystal destabilization of wines; tartrate salts; temperature of saturation; forms of tartaric acid.

соли тартрата кальция [1-6]. В последние годы технология стабилизации вин обогатилась новыми приемами, основанными на использовании аппаратно-технологических схем и оборудования для обработки холодом с минимальными энергетическими затратами [7-9], препаратов защитного действия, предотвращающих коллоидные и кристаллические помутнения [10-12]. Теоретической основой наших исследований являлись представления о связи процесса образования кристаллических осадков с диссоциацией винной кислоты при pH вина на три формы: молекулярную (недиссоциированную), битартратную и тартратную. Две последние образуют битартрат калия и тартрат кальция – соединения, ответственные за кристаллические помутнения вин [13]. Математически описана взаимосвязь между показаниями тестов кристаллической дестабилизации вин и массовой концентрацией битартрат- и тартрат-ионов, величиной pH, содержанием винной кислоты и катионов натрия и магния [13, 14]. В современной литературе недостаточно про-

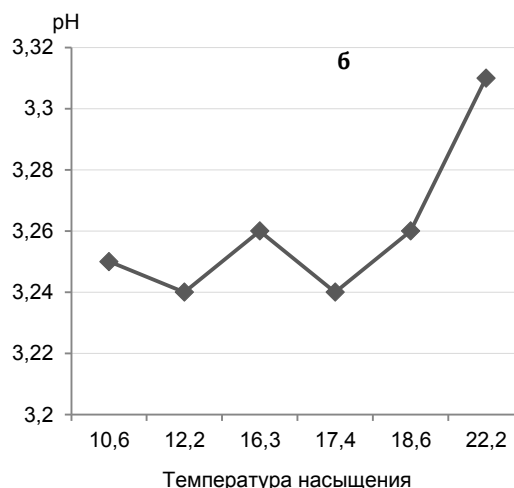
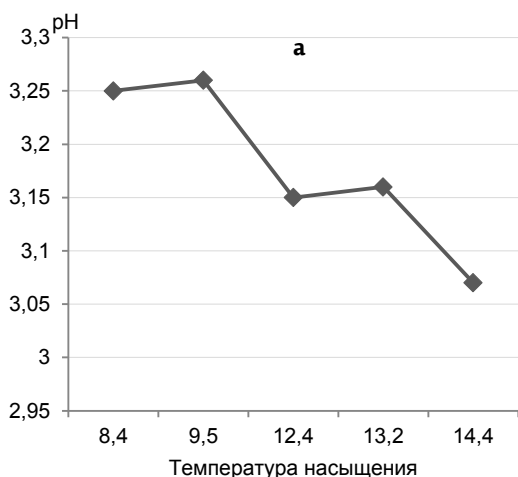


Рис. 1. Взаимосвязь pH и показаний тестов на склонность вин к кристаллическим помутнениям: Tнас КНТар (а); Tнас СаТ (б)

Figure 1. Relationship between pH and test results for the tendency of wines to crystalline haze: Tsat KHTar (a); Tsat CaT (b)

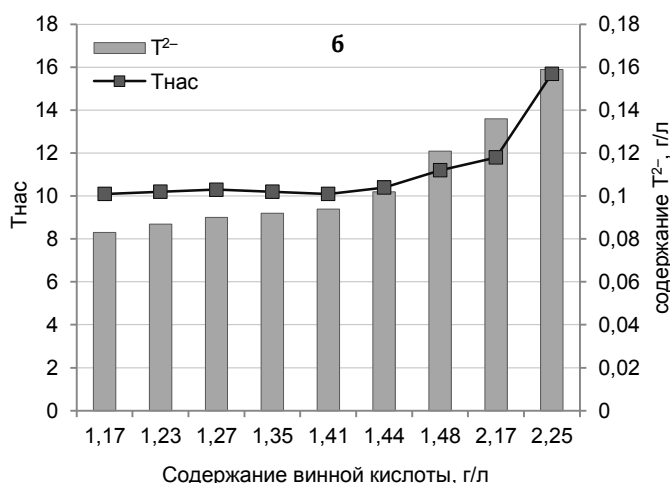
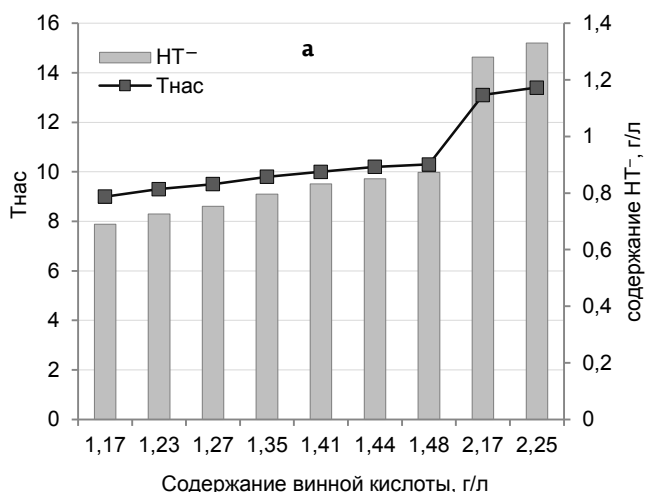


Рис. 2. Влияние массовой концентрации винной кислоты на склонность к кристаллообразованию битартрата калия (а) и тартрата кальция (б) при одном значении pH

Figure 2. Influence of the mass concentration of tartaric acid on the tendency to crystal formation of potassium bitartrate (a) and calcium tartrate (b) at the same pH value

явлен баланс взаимозависимых компонентов вина, обуславливающих кристаллическую стабильность или нестабильность продукции.

Целью работы было изучение процессов формирования тартратных солей калия и кальция в винах, основанных на различных соотношениях компонентов и pH.

Методика проведения исследований. В работе использовали 212 образцов белых столовых сухих вин, выработанных на предприятиях Крыма. В образцах определяли значения следующих показателей: pH, массовой концентрации винной кислоты и ее форм, катионов калия и кальция. Склонность образцов к кристаллическим помутнениям определяли по температуре насыщения вин битартратом калия (Tнас КНТар) и тартратом кальция (Tнас СаТ) [15]. Массовую концентрацию форм винной кислоты получали расчетным путем по таблицам зависимости степени диссоциации органических кислот от pH [13]. По результатам экспериментальных данных были рассчитаны следующие соотношения значений показателей: винной кислоты к pH (ВК/pH), битартратной формы к катиону калия (НТ⁻/K⁺), тартратной формы к кати-

ону кальция (Т²⁻/Ca²⁺), а также (НТ⁻/K⁺)/pH и (Т²⁻/Ca²⁺)/pH. Полученные данные обрабатывались в программной среде Excel MS Office.

Исследованные образцы вин были сгруппированы по значениям тестов на кристаллическую стабильность – температуре насыщения битартратом калия и тартратом кальция, средние значения которых представлены на рис. 1. Анализ полученных данных свидетельствует о различном характере процессов, протекающих в винах под влиянием pH. Оба процесса имеют ступенчатый разнонаправленный характер в диапазоне винной кислоты 1,3-2,4 г/л: повышение значений температуры насыщения вин битартратом калия сопровождается снижением pH, тогда как рост температуры насыщения вин тартратом кальция связан с увеличением этого показателя.

Полученные нами данные о снижении pH согласуются с результатами Ponce et al., 2018 [16] при обработке вин катионообменными смолами.

Образцы вин, имеющие одинаковое значение pH (3,24), могут характеризоваться разным содержанием винной кислоты и склонностью к кристаллической дестабилизации (рис. 2). Систематизация экспери-

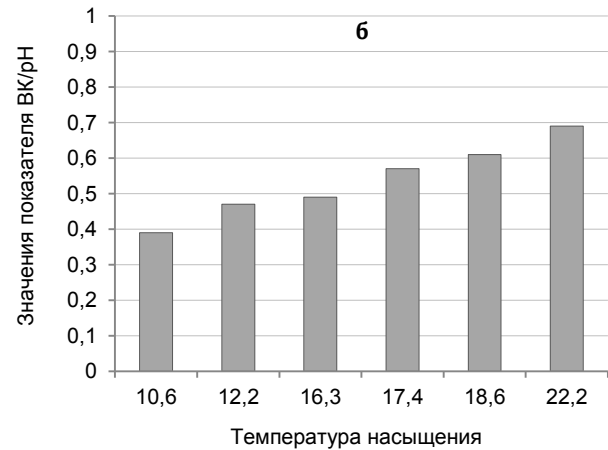
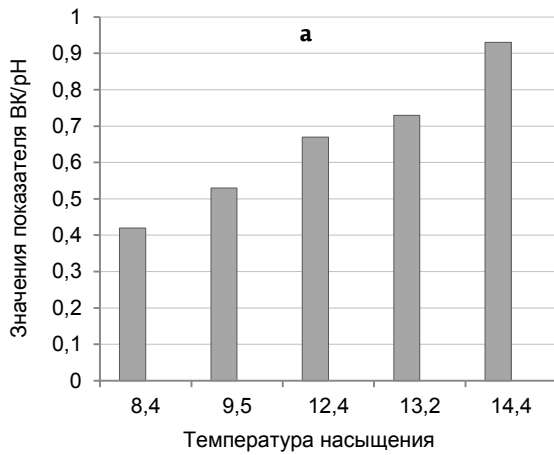


Рис. 3. Взаимосвязь соотношения ВК/рН с температурой насыщения вин битартратом калия (а) и тартратом кальция (б)
Figure 3. Relationship between the TA (tartaric acid) / pH ratio and the saturation temperature of wines with potassium bitartrate (a) and calcium tartrate (b)

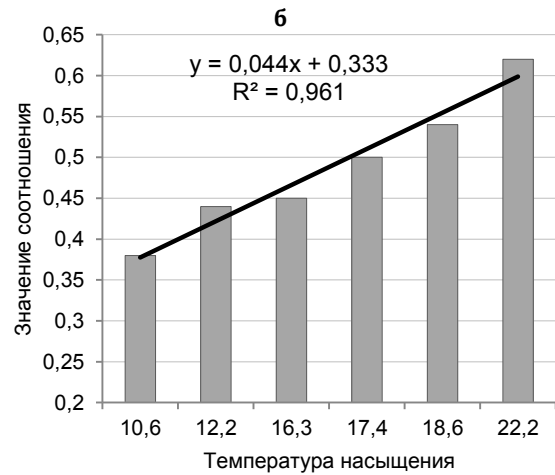
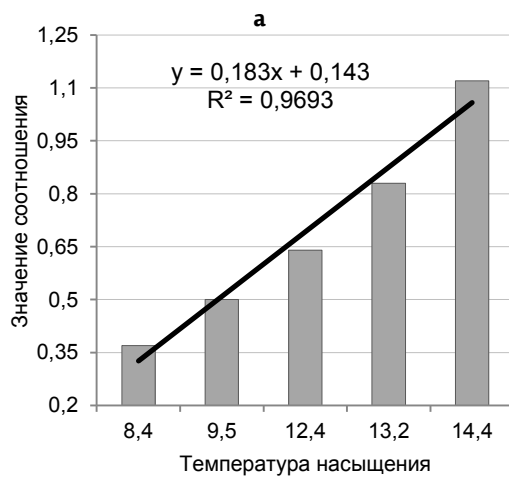


Рис. 4. Влияние расчетных соотношений на значение температуры насыщения вин битартратом калия (а - $(\text{HT}^-/\text{K}^+)/\text{pH}$) и тартратом кальция (б - $(\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+})/\text{pH}$)

Figure 4. Influence of the calculated ratios on the value of the saturation temperature of wines with potassium bitartrate (a - $(\text{HT}^-/\text{K}^+)/\text{pH}$) and calcium tartrate (б - $(\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+})/\text{pH}$)

ментальных данных позволила установить, что при содержании винной кислоты в диапазоне 1,17–1,48 г/л существует линейная взаимосвязь ее форм с температурой насыщения вин битартратом калия и тартратом кальция. В этом диапазоне отмечено незначительное насыщение образцов солями винной кислоты, TнасКНТар варьирует от 8,5 до 10°C, TнасСаТ не превышает 10°C. Увеличение в системе содержания винной кислоты свыше 2 г/л приводит к резкому возрастанию доли ее диссоциированных форм, что повышает значения тестов при одинаковом уровне pH.

Аналогичная зависимость влияния pH на интегральный показатель вина буферную емкость отмечена нами ранее [17].

Сложный характер влияния pH на температуру насыщения вин солями винной кислоты поставил перед нами задачу поиска новых показателей, основанных на расчете соотношений компонентов-участников процесса кристаллообразования. В результате математической обработки экспериментальных данных были обоснованы некоторые из них: HT^-/K^+ ; $\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$; ВК/pH; $(\text{HT}^-/\text{K}^+)/\text{pH}$; $(\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+})/\text{pH}$.

Исследование влияния соотношения ВК/pH на температуру насыщения вин битартратом калия и тартратом кальция показало, что увеличение вклада массовой концентрации винной кислоты на единицу pH приводит к повышению склонности образцов к образованию солей винной кислоты (рис. 3).

Между температурами насыщения виномастеров битартратом калия и тартратом кальция и соотношениями $(\text{HT}^-/\text{K}^+)/\text{pH}$ и $(\text{T}^{2-}/\text{Ca}^{2+})/\text{pH}$ установлена линейная зависимость (рис. 4).

Систематизация данных по компонентам (табл.) позволила разделить вина на три группы по температуре насыщения битартратом калия (I, II, III) и на две группы – по температуре насыщения тартратом кальция (IV, V). Повышение температуры насыщения вин битартратом калия свидетельствует о возрастании нестабильности системы, особенно выраженной в III группе. Первые две группы характеризуются более низкими значениями данного показателя, что коррелирует с возрастающими значениями массовой концентрации винной кислоты и снижением величины pH.

Таблица. Диапазоны отношений компонентов вин с температурой насыщения КНТар, °С, и температурой насыщения СаТар, °С

Table. Ranges of ratios of wine components with saturation temperature of КНТар, °С, and saturation temperature of СаТар, °С

№ группы	Температура насыщения КНТар, °С или Tнас СаТ	Массовая концентрация винной кислоты, г/л	Величина рН	Отношение винной кислоты к рН	Массовая концентрация ионов К ⁺ или Са ²⁺ , мг/л	Отношение (НТ ⁻ /К ⁺)/рН или (Т ²⁻ /Са ²⁺)/рН
Склонность к калиевым помутнениям						
I	10,2–11,5 10,9	1,43–1,80 1,60	3,19–3,33 3,24	0,44–0,56 0,49	0,456–0,624 0,563	0,428–0,624 0,482
II	12,0–13,9 12,8	1,85–3,11 2,22	2,96–3,51 3,23	0,56–1,06 0,70	0,350–0,895 0,631	0,443–0,912 0,550
III	15,6–23,5 18,3	2,81–5,23 4,22	2,88–3,25 3,00	0,87–1,78 1,39	0,365–0,765 0,546	0,932–1,652 1,193
Склонность к кальциевым помутнениям						
IV	13,5–16,3 15,0	1,63–5,23 3,12	2,88–3,33 3,09	1,06–1,78 1,54	0,070–0,230 0,121	0,120–0,449 0,295
V	19,5–29,5 25,3	1,93–5,1 2,92	3,13–3,51 3,35	0,56–1,25 0,88	0,097–0,216 0,131	0,377–0,798 0,676

Значения отношения (НТ⁻/К⁺)/рН увеличиваются и хорошо согласуются с величиной температуры насыщения. При этом массовая концентрация иона калия снижается и повышается содержание винной кислоты. Можно предположить, что данный факт связан с производением растворимости битартрата калия, которое является величиной постоянной для данного соединения. В свете учета неизменности значений произведения растворимости повышение уровня винной кислоты в образцах должно быть компенсировано снижением содержания иона калия. Значения показателя отношения (Т²⁻/Са²⁺)/рН увеличиваются при переходе от IV к V группе, массовая концентрация винной кислоты изменяется незначительно, а уровень рН повышается, величина отношения (Т²⁻/Са²⁺)/рН также увеличивается. Массовая концентрация катиона кальция изменяется незначительно.

Анализ полученных данных позволил провести сравнение путей формирования калиевых и кальциевых тартратных солей в вине. Общим признаком является зависимость температуры насыщения вина битартратом калия или тартратом кальция от соотношения (НТ⁻/К⁺)/рН и (Т²⁻/Са²⁺)/рН.

Различия между процессами формирования тартратных солей калия и кальция в вине состоят в следующем:

– значения рН проявляют тенденцию к снижению в случае битартрата калия и к повышению при образовании тартрата кальция;

– массовая концентрация катиона калия снижается при повышении значений температуры насыщения, а катиона кальция – повышается;

– массовая концентрация винной кислоты повышается при диагностике калиевых помутнений вино-материалов по мере возрастания температуры насыщения, на формирование кальциевых солей она влияет незначительно.

Таким образом, процессы формирования тартратных солей калия и кальция в винах происходят разными путями, опираются на взаимодействие компонен-

тов и образуют их различные соотношения, важнейшими из которых являются отношение битартратной формы винной кислоты к содержанию иона калия и рН и тартратной формы к массовой концентрации кальция и рН. Отличительными чертами этих путей является динамика рН, массовых концентраций винной кислоты, катионов калия и кальция. Установленные закономерности будут использованы при разработке комплексной системы диагностики склонности вин к помутнениям физико-химического характера.

Источник финансирования

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

Financing source

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

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not 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. Храпов А.А., Агеева Н.М. Мониторинг кристаллических помутнений винодельческой продукции, производимой предприятиями Краснодарского края. Известия ВУЗов // Пищевая технология, 2016. № 4. С. 119-122.
Khrapov A.A., Ageeva N.M. Monitoring of crystalline turbidity wine products manufactured by enterprises of Krasnodar region. *Izv. VUZov. Pishchevaya tekhnologiya*. 2016. No. 4. pp. 119-122 (in Russian).
3. Cosme F., Vilela A., Jordão A.M. The role of tartaric acid in grapes and wines (Book Chapter), 2017. *Advances in Chemistry Research*. 40. pp. 198-216.
4. Андреева В.Е., Калмыкова Н.Н., Калмыкова Е.Н., Гапонова Т.В. Сравнительный анализ содержания катионов щелочных металлов сусел и молодых вин, полученных из белых сортов винограда межвидового происхождения // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2018.

- № 3(105). – С. 67-68.
Andreyeva V.Y., Kalmykova N.N., Kalmykova E.N., Gaponova T.V. Comparative analysis of cation content of alkali metals in must and young wines produced from white grape varieties of inter-specific origin. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2018. No. 3(105). pp. 67-68 (in Russian).
5. Ткаченко О.Б., Иукурдидзе В.Г. Особенности состава минерального комплекса белых столовых виноматериалов агроклиматической зоны Шабо // Пищевая наука и технология. 2014. Т. 29. № 4. – С. 55-59.
Tkachenko O.B., Iukuridze V.G. Features of the mineral complex of white table wine materials of the agro-climatic zone of Shabo. *Pishhevaia nauka i tehnologija*. 2014. Vol. 29. No. 4. pp. 55-59 (in Russian).
6. Гниломедова Н.В., Аникина Н.С., Червяк С.Н. Дестабилизация вин. Кристаллообразование калиевых солей // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2019; 21(3). С. 261-266.
Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Chervyak S.N. Wine destabilization. Potassium salts crystall formation. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2019. No. 21(3). pp. 261-266 (in Russian).
7. Виноградов В.А., Загоруйко В.А., Кулев С.В., Чаплыгина Н.Б. Оборудование для комплексной обработки виноматериалов против коллоидных и кристаллических помутнений / Виноградарство и виноделие. Сб. научных трудов. Т. XLIV. 2014. С. 86-92.
Vinogradov V.A., Zagorouiko V.A., Kuliov S.V., Chaplygina N.B. Equipment for complex treatment of wine materials against colloidal and crystal clouds. *Viticulture and winemaking: Collection of scientific works*. Vol. XLIV. 2014. pp. 86-92 (in Russian).
8. Виноградов В.А., Загоруйко В.А., Кулев С.В., Чаплыгина Н.Б., Михеева Л.А. Исследование технологического процесса комплексной стабилизации виноматериала против коллоидных и кристаллических помутнений / Виноградарство и виноделие. Сб. научных трудов НИВиВ «Магарач». Т. XLIII. 2013. С. 83-88.
Vinogradov V.A., Zagorouiko V.A., Kuliov S.V., Chaplygina N.B., Mikheieva L.A. A study of the technological process of complex wine material stabilization against colloidal and crystal clouds. *Viticulture and winemaking: Collection of scientific works of NIViV "Magarach"*. Vol. XLIII. 2013. pp. 83-88 (in Russian).
9. Сильвестров А.В., Чаплыгина Н.Б., Ведерникова Т.И., Рыжков В.В., Феодосиди К.Ф. Обработка холодом в технологии стабилизации вин и пути оптимизации энергозатрат // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2019; 21(2). С.174-179.
Silvestrov A.V., Chaplygina N.B., Vedernikova T.I., Ryzhkov V.V., Feodosidi K.F. Cold treatment in wine stabilization practices and ways to optimize energy consumption. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2019. No. 21(2). pp. 174-179 (in Russian).
10. Червяк С.Н., Гниломедова Н.В., Весютова А.В. Препараты для ингибирования кристаллообразования в вине // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2020; 22(2). С. 168-173.
Chervyak S.N., Gnilomedova N.V., Vesuytova A.V. Preparations for inhibiting crystal formation in wine. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2020. No. 22(2). pp. 168-173 (in Russian).
11. Чурсина О.А., Загоруйко В.А. Разработка технологии получения нового препарата желатина для виноделия. / Сб. науч. тр. НИВиВ «Магарач». Т. XLIII. Ялта, 2013. С.74-78.
Chursina O.A., Zagorouiko V.A. Elaboration of a technology to obtain a new gelatin preparation for wine. *Viticulture and winemaking: Collection of scientific works of NIViV "Magarach"*. Vol. XLIII. 2013. pp. 74-78 (in Russian).
12. Загоруйко В.А., Весютова А.В., Чурсина О.А., Петик П.Ф. Влияние способа получения на физико-химические свойства препарата растительного белка для виноделия // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2015. №1. С.33-35.
Zagorouiko V.A., Vesuytova A.V., Chursina O.A., Petik P.F. The effect of the production method on the physical and chemical properties of vegetable protein preparations to be used in winemaking. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2015. No.1. pp. 33-35 (in Russian).
13. Гержилова 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.
Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesuytova 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. No. 21(4). pp. 344-348 (in Russian).
14. 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 base wine stability to crystal haze. *Magarach. Vinogradarstvo i vinodelie*. 2016. No. 3. pp. 25-27 (in Russian).
15. Методы технохимического контроля в виноделии (Под ред. В.Г. Гержиковой). Симферополь, Таврида. 2009. 304 с.
Methods of techno-chemical control in winemaking. (Ed. by V.G. Gerzhikova). *Simferopol, Tavrida Publ.*, 2009. 304 p. (in Russian).
16. 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. No. 45(1). pp. 82-92. DOI 0.7764/rcia.v45i1.1911.
17. Аникина Н.С., Жилиякова Т.А., Михеева Л.А., Погорелов Д.Ю., Рябинина О.В. Изучение буферной системы подлинных виноградных виноматериалов и вин // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2015. № 1. – С. 31-33.
Anikina N.S., Zhiliakova T.A., Mikheieva L.A., Pogorelov D.Yu., Riabinina O.V. A study of the buffer systems of authentic grape wine materials and wine. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2015. No. 1. pp. 31-33 (in Russian).