

## Усовершенствование метода идентификации кристаллов в составе осадка вин

Гниломедова Н.В.<sup>✉</sup>, Ермихина М.В.

Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН, 298600, Россия, Республика Крым, г. Ялта, ул. Кирова, 31

✉ 231462@mail.ru

**Аннотация.** Одной из функций технохимического контроля в виноделии является обеспечение разливостойкости готовой продукции. Для этого необходима система методов и тестов, позволяющих оценить склонность вин к помутнениям физико-химического характера, также установить причины появления осадков, образующихся в случае недостаточной технологической обработки вин или при нарушениях условий их хранения. В случае кристаллического осадка общепринятым методом идентификации калиевой или кальциевой природы виннокислой соли является воздействие 10 %-ными растворами соляной и серной кислот. Указанные кислоты в более высокой концентрации являются прекурсорами, применение которых строго регламентируется на законодательном уровне. Целью данной работы являлось обоснование возможности применения общедоступных реактивов при анализе кристаллического осадка вин. Объектами исследований являлись растворы неорганических кислот и сульфата натрия в качестве источника сульфат-аниона, кристаллический осадок вин, а также промышленные препараты битартрата калия и тартрата кальция. Показано, что эффективной заменой соляной и серной кислот для растворения кристаллов является азотная кислота. Предложен новый реагент для идентификации калиевой и кальциевой природы осадка, представляющий водный раствор азотной кислоты (10 %) и сульфата натрия (не менее 15 %). Растворение виннокислых кристаллов в капле данного препарата свидетельствует, что кристаллообразующим катионом является калий; появление отдельных звездчатых, игольчатых структур или их сростков демонстрирует присутствие кальция. Усовершенствованная методика предназначена для применения в рамках технохимического контроля в лабораториях винодельческих предприятий, профильных учебных и научных заведений.

**Ключевые слова:** технохимический контроль; битартрат калия; тартрат кальция; микроскопия; неорганические кислоты.

**Для цитирования:** Гниломедова Н.В., Ермихина М.В. Усовершенствование метода идентификации кристаллов в составе осадка вин // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2021; 23(3):265-269.  
DOI 10.35547/IM.2021.42.72.010

## Extension of the method for identifying crystals in the composition of wine sediment

Gnilomedova N.V.<sup>✉</sup>, Ermikhina M.V.

All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, 31 Kirova Str., 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russia

✉ 231462@mail.ru

**Abstract.** One of functions of techno-chemical control in winemaking is to ensure wine stability of the finished product after bottling. This requires a system of methods and tests to assess the tendency of wines to haziness of physicochemical nature, as well as to establish the appearance origin of sediment formed as a result of insufficient technological processing of wines or violation of the storage conditions. In the context of crystal sediment, the action of 10% solutions of hydro-chloric and sulfuric acids is a generally accepted method for identifying the potassium or calcium nature of tartrate salts. In a higher concentration, these acids are precursors, using of which is strictly regulated at the legislative level. The purpose of this work was to substantiate the possibility of using generally available reagents in the analysis of crystal sediment of wines. The objects of research were solutions of inorganic acids and sodium sulfate as a source of sulfate-anion, crystal sediment of wines, as well as commercial preparations of potassium bitartrate and calcium tartrate. It is indicated that nitric acid is an effective substitution for hydrochloric and sulfuric acids to dissolve crystals. New reagent, constituting aqueous solution of nitric acid (10%) and sodium sulfate (not less than 15%), is proposed for identifying the potassium or calcium nature of the sediment. Dissolving of tartaric crystals in a drop of this preparation indicates that potassium is a crystal-forming cation; the appearance of single stellar, needle-like structures or their intergrowth demonstrates presence of calcium. The extended technique is intended for application as a part of techno-chemical control in laboratories of winemaking enterprises, industry-specific educational and scientific institutions.

**Key words:** techno-chemical control; potassium bitartrate; calcium tartrate; microscopy; inorganic acids.

**For citation:** Gnilomedova N.V., Ermikhina M.V. Extension of the method for identifying crystals in the composition of wine sediment. Magarach. Viticulture and Winemaking, 2021; 23(3):265-269 (in Russian).  
DOI 10.35547/IM.2021.42.72.010

### Введение

Обеспечение соответствия вин требованиям нормативных документов, в том числе отсутствия осадков

в готовой продукции, является неотъемлемой частью технохимического контроля в винодельческой промышленности. Использование системы взаимодополняющих показателей позволяет обеспечить более высокую достоверность выводов, что гарантирует

розливостойкость вин [1, 2]. Однако в случаях недостаточной эффективной технологической обработки вин или при нарушениях условий их хранения наблюдается развитие помутнений физико-химического характера, в том числе формирование кристаллов виннокислых солей калия и кальция [3-6]. Отдельным блоком системы диагностики стабильности вин в рамках теххимического контроля можно считать идентификацию осадков для установления причины их появления и принятия соответствующих технологических решений [7].

Существуют различные методы определения катионного состава кристаллов, отличающиеся принципами и информативностью. В классической химии для установления катионного состава соли используют метод сжигания – реакция окрашивания пламени имеет индивидуальные особенности. Так, соединения калия окрашивают бесцветное пламя в характерный фиолетовый цвет, кальция – в кирпично-красный [8]. Данный способ информативен при оценке чистых препаратов, однако в виноделии не применим, так как в большинстве случаев в вине идет параллельное выпадение виннокислых солей, что не позволяет разделить кристаллы разной природы для их сжигания.

Быстрым, но достаточно субъективным способом является установление природы кристаллов по их морфологическим признакам [5, 6]. Это требует от аналитика определенных навыков идентификации осадков вин, так как кристаллы битартрата калия отличаются большим полиморфизмом, зависящем от типа вина, условий и длительности времени формирования и др. факторов [6, 9, 10].

Доступным в условиях винодельческой лаборатории способом является воздействие кислотами на кристаллический осадок. Согласно методике, в 10%-ной соляной кислоте все тартратные соли растворимы, в 10%-ной серной – высвободившийся катион кальция образует нерастворимую соль – сульфат кальция [7, 9]. Результат можно оценить визуально, поместив осадок вина на предметное стекло в каплю серной кислоты, однако данный подход не информативен при наличии в пробе механических и коллоидных примесей или дрожжевых клеток. Целесообразно диагностировать солеобразующие катионы методом световой микроскопии, позволяющей наблюдать подробности процесса растворения/образования кристаллов.

Достоинством данного методического подхода является его простота и надежность, недостатком – применение реактивов, входящих в «перечень прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых допускается исключение некоторых мер контроля (Федеральный закон РФ «О наркотических средствах и психотропных веществах» (с изменениями и дополнениями) от 08.01.1998 № 3-ФЗ (ст. 2)). Несмотря на то, что указанные кислоты являются прекурсорами в более высокой концентрации, приобретение их растворов может быть затруднено отсутствием предложений на рынке. Получение же концентрированных кислот сопровождается усложнением требований безопасности и отчетности по аналитической процедуре, поэтому

оптимизация методики идентификации кристаллов виннокислых солей в осадке вин является актуальной.

*Целью данной работы* являлось обоснование возможности применения общедоступных реактивов при анализе кристаллического осадка вин.

### Материалы и методы исследований

Объектами исследований являлся кристаллический осадок белых и красных вин, образовавшийся через 3-6 мес. после прекращения брожения. В качестве образцов сравнения брали промышленные препараты битартрата калия и тартрата кальция, применяемые в виноделии. Реактивами для идентификации калия и кальция в составе осадка служили растворы серной ( $H_2SO_4$ ), соляной (HCl) и азотной ( $HNO_3$ ) кислот, а также водный раствор сульфата натрия ( $Na_2SO_4$ ). Были испытаны растворы с концентрацией от 1 до 10%.

Приготовление реактива: в колбу объемом 100 см<sup>3</sup> помещали 60-70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, вносили от 5 до 20 г  $Na_2SO_4$  и тщательно перемешивали до полного растворения (процесс можно ускорить, помещая колбу в ультразвуковую баню); добавляли 10 см<sup>3</sup> раствора  $HNO_3$  ( $\rho = 1,513$  кг/м<sup>3</sup>) и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор сразу готов к применению.

*Методика диагностики.* Образцы промышленных препаратов виннокислых солей набирали кончиком шпателя и помещали на предметное стекло. Кристаллический осадок вина отбирали пипеткой в нескольких местах поверхности, переносили на предметное стекло и подсушивали фильтровальной бумагой. В случае плотного осадка распределяли его по поверхности стекла с помощью препаровальной иглы, во избежание скученности, мешающей равномерному растворению солей. Наблюдение реакции кристаллов на действие реактивов проводили методом световой микроскопии (x60-300), начиная с малого увеличения для выбора объектов, при необходимости отделяли несколько кристаллов от общей массы, затем на подготовленную пробу наносили 10-20 мкл реактива.

Учитывая, что скорость растворения виннокислых солей в кислой среде в значительной мере зависит не только от концентрации действующего реактива, но и от размера кристалла, для оценки динамики растворения за основу принимались кристаллы размерного ряда 10-50 мкм и 100-200 мкм. Для описания скорости растворения/образования кристаллов использовали понятия «быстрое» (3-20 с) и «медленное» (40-60 с), основываясь на примерном времени, необходимом для прохождения процесса.

Исследования включали два этапа: обоснование концентрации альтернативной кислоты для растворения кристаллов и обоснование концентрации раствора сульфата натрия в качестве вещества-донора сульфат-аниона вместо серной кислоты; апробация методики на кристаллическом осадке вин.

### Обсуждение результатов

Первый этап исследований проведен на примере сухих препаратов битартрата калия и тартрата кальция (табл. 1). Из полученных данных очевидно, что скорость диссоциации виннокислых солей напрямую

зависит от концентрации кислоты, при этом для эффективного растворения достаточно 5%-ного раствора соляной кислоты, что позволяет использовать реактив меньшей концентрации, чем в исходной методике, однако при наличии крупных кристаллов данной концентрации может быть недостаточно [7].

Воздействие серной кислоты на тартрат кальция имеет более сложные тенденции: в капле 1%-ной кислоты соль сначала полностью растворялась, затем, независимо от исходного расположения кристаллов, в поле зрения постепенно появлялись и росли мелкие игловидные включения. Это обусловлено распределением катионов в жидкости и образованием нерастворимого сульфата кальция, однако за счет низкой концентрации ионов реакция протекает медленно и может занимать несколько минут, что снижает оперативность выводов. Воздействие 5 %-ной серной кислотой приводит к быстрому растворению мелких кристаллов тартрата кальция с формированием включений игольчатой или звездчатой форм. Крупные кристаллы не успевали раствориться полностью, тартрат-анион замещался сульфатом, что проявлялось в потери прозрачности и потемнению кристаллов, при этом сохранялись примерная форма и размер. В некоторых случаях при увеличении  $\times 300$ , можно было наблюдать короткие игольчатые выросты. В более крепком растворе серной кислоты мелкие кристаллы тартрата кальция претерпевали схожие изменения, что и крупные.

Реакция кристаллов на азотную кислоту аналогична соляной, что свидетельствует о возможности её альтернативного применения в качестве растворителя для виннокислых солей.

Испытание раствора сульфата натрия в сочетании с раствором азотной кислоты показало (табл. 2), что концентрация раствора 1 и 5 % недостаточна для быстрого образования нового нерастворимого вещества. Необходимо учесть, что при помещении капли реагента на препарат возможно смещение образующихся включений относительно месторасположения исходного объекта, особенно это заметно в случае мелких кристаллов. Увеличение содержания сульфата натрия в растворе позволяет ускорить процесс, при этом воздействие не менее 15 %-ного раствора достаточно для появления более

**Таблица 1.** Реакция кристаллов битартрата калия и тартрата кальция на воздействие кислот

**Table 1.** The response of potassium bitartrate and calcium tartrate crystals to the action of acids

Реактив	Концентрация, %	Микроскопирование	
		битартрат калия	тартрат кальция
HCl			медленное растворение кристаллов
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	медленное растворение кристаллов	медленное растворение кристаллов; очень медленное образование отдельных «иголочек» по всему полю зрения, не зависимо от исходного расположения кристалла
HNO <sub>3</sub>			медленное растворение кристаллов
HCl			быстрое растворение кристаллов
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	быстрое растворение кристаллов	быстрое растворение мелких кристаллов с образованием игольчатых кристаллов; постепенное потемнение крупных кристаллов
HNO <sub>3</sub>			быстрое растворение кристаллов
HCl			очень быстрое растворение кристаллов
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	очень быстрое растворение кристаллов	быстрое потемнение всех кристаллов, примерное сохранение формы и размера
HNO <sub>3</sub>			очень быстрое растворение кристаллов

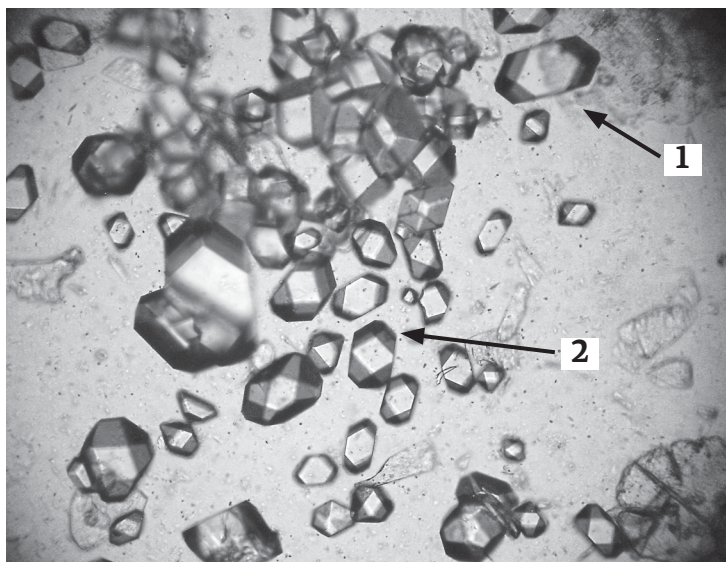
**Таблица 2.** Реакция кристаллов тартрата кальция на воздействие нового реагента

**Table 2.** The response of calcium tartrate crystals to the action of new reagent

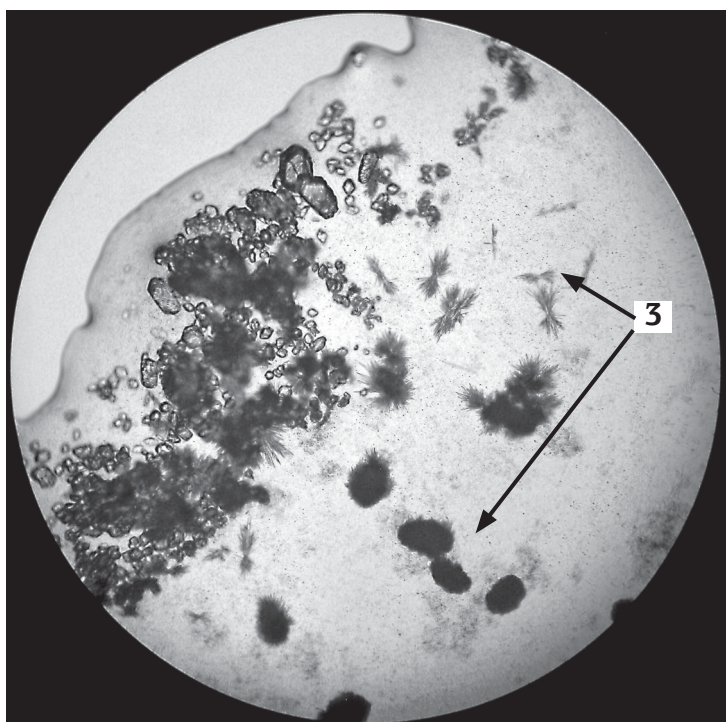
Реактив	Концентрация, %	Размер кристаллов	
		10-50 мкм	100-200 мкм
HNO <sub>3</sub> , 10 % + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	отсутствие игольчатых форм	
HNO <sub>3</sub> , 10 % + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	отсутствие игольчатых форм	медленное хаотичное формирование отдельных игольчатых кристаллов
HNO <sub>3</sub> , 10 % + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	отсутствие игольчатых форм	медленное формирование игольчатых кристаллов, как правило, образующих «снежинки» или «звезды»
HNO <sub>3</sub> , 10 % + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	медленное появление игольчатых образований, расположение может значительно смещаться относительно месторасположения исходного объекта	быстрое формирование конгломератов с отдельными короткими игольчатыми выростами
HNO <sub>3</sub> , 10 % + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	формирование игольчатых кристаллов, как правило, образующих «снежинки» или «звезды»	очень быстрое формирование конгломератов
HNO <sub>3</sub> , 10 % + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	аналогично	аналогично

четких структур при анализе кристаллов размером 10-50 мкм.

Обоснованные параметры универсального реагента были апробированы на кристаллическом осадке, сформировавшемся в вине. Были проанализированы осадки вин в 12 белых и красных образцах, выработанных в сезон виноделия 2020 г. Реакция данных осадков аналогична результатам, полученным на чистых препаратах, – в случае битартрата калия наблюдается растворение кристаллов, тартрата кальция



А



Б

**Рис.** Реакция кристаллического осадка, выделенного из красного вина, на воздействие азотнокислого раствора сульфата натрия (x150): А – исходный вид; Б – после нанесения реагента; 1 – битартрат калия; 2 – тартрат кальция, 3 – сульфат кальция

**Fig.** The response of crystal sediment isolated from red wine to the action of nitric acid solution of sodium sulfate (x150): А – unmodified view; Б – after reagent application; 1 – potassium bitartrate, 2 – calcium tartrate, 3 – calcium sulfate

– образование игольчатых, звездчатых, снежинкообразных структур. При этом форма, размер и плотность срощенности нового кристалла зависит от исходного размера, а также наличия примесей в составе осадка, мешающих химической реакции. В осадках красных вин наблюдается растворение битартрата калия с выделением соосадившихся красящих веществ и образование сульфата кальция на месте его тартрата (рис.)

## Выводы

Таким образом, растворение осадка вин, представленного виннокислыми солями, происходит в кислой среде; при наличии катиона кальция сульфат-анион обеспечивает образование нерастворимого вещества. Показана возможность замены 10 %-ных растворов серной и соляной кислот на раствор, содержащий 10 % азотной кислоты и 15 % сульфата натрия. Данный реагент не содержит запрещенных, токсичных и дорогостоящих веществ, что позволяет рекомендовать его, как альтернативу общепринятой методике. Необратимое растворение кристаллов под действием нового реактива свидетельствует, что они были сформированы калиевой солью винной кислоты, появление отдельных игольчатых кристаллов сульфата кальция или их сростков демонстрирует присутствие кальция в составе осадка.

Усовершенствованная методика предназначена для применения в рамках теххимического контроля в лабораториях винодельческих предприятий, профильных учебных и научных заведений.

## 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

1. Гержикова 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;3(113):272-276 DOI: 10.35547/IM.2020.22.3.017.
2. Гержикова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Влияние соотношения компонентов на склонность столовых виноматериалов к кальциевым помутнениям. «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2020;1(111):69-72. DOI 10.35547/IM.2020. 22.1.014.
3. 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):249-255. DOI:10.13005/ojc/310127.
4. Swarts A. A look at tartrate stabilization of wine in the South African wine industry. Ph.D 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: 10.04.2020).
5. Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W.

- Understanding wine chemistry. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc. 2016:443 p.
- Храпов А.А., Агеева Н.М. Мониторинг кристаллических помутнений винодельческой продукции, производимой предприятиями Краснодарского края. Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2016;4:119-122.
  - Методы теххимического контроля в виноделии / Под ред. В.Г. Гержиковой. [2-е изд]. Симферополь: Таврида. 2009:303 с.
  - Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <https://chem21.info/info/890861/> (дата обращения: 25.04.2020).
  - Гниломедова Н.В., Червяк С.Н. Особенности форм кристаллов битартрата калия и тартрата кальция при естественной дестабилизации вин. Виноградарство и виноделие. Сб. науч. тр. 2020;XLIX:216-218.
  - 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;472:54-63. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2017.03.024.
  - 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):249-255. DOI:10.13005/ojc/310127.
  - Swarts A. A look at tartrate stabilization of wine in the South African wine industry. Ph.D 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: 10.04.2020).
  - Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. Understanding wine chemistry. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc. 2016:443 p.
  - Khrapov A.A., Ageeva N.M. Monitoring of crystalline turbidity of wine products manufactured by enterprises of Krasnodar region. Izvestiya Vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. 2016;4:119-122 (in Russian).
  - Methods of techno-chemical control in winemaking. Edited by Gerzhikova V.G. 2nd edition. Simferopol: Tavrida. 2009:303 p. (in Russian).
  - Reference for chemist 21. Chemistry and chemical technology. URL: <https://chem21.info/info/890861/> (date of application: 25.04.2020) (in Russian).
  - Gnilomedova N.V., Cherviakov S.N. Peculiarities of forms of crystals of potassium bitartrate and calcium tartrate in the process of natural wine destabilization. Viticulture and Winemaking. Collection of scientific works. 2020;XLIX:216-218 (in Russian).
  - 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;472:54-63. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2017.03.024.

### References

- Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesuyutova A.V., Ermikhina M.V., Ryabinina O.V. Study of the relationships between the builders of crystal formation in table wines. Magarach. Viticulture and winemaking. 2020;3(113):272-276. DOI: 10.35547/IM.2020.22.3.017 (in Russian).
- Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesuyutova 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;1(111):69-72. DOI 10.35547/IM.2020. 22.1.014 (in Russian).

### Информация об авторах

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>;  
Марианна Вадимовна Ермихина, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, mariannaermikhina@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6457-2129>.

### Information about authors

Nonna V. Gnilomedova, Cand.Techn.Sci, Associate Professor, Leading Staff Scientist of Laboratory of Wine Chemistry and Biochemistry, 231462@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1784-2370>;  
Marianna V. Ermikhina, Scientific Assistant of Laboratory of Wine Chemistry and Biochemistry, mariannaermikhina@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6457-2129>.

Статья поступила в редакцию 01.07.2021, одобрена после рецензии 12.07.2021, принята к публикации 02.09.2021