

УДК 663.256+253.4
EDN PXHLOS

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Теоретические и практические аспекты применения диоксида серы в виноделии

Тимофеев Р.Г.[✉], Вьюгина М.А.

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

[✉]Russ1970@mail.ru

Аннотация. На основании анализа научной литературы обобщены теоретические и практические знания о технологической роли и особенностях применения диоксида серы в технологии вин. Проанализированы факторы, влияющие на антимикробную и антиоксидантную активность диоксида серы в вине. Рассмотрены существующие методы и препараты для проведения сульфитации винопродукции на различных стадиях её производства. Предложен дифференцированный подход к сульфитации мезги и суслу в первичном виноделии в зависимости от pH суслу, температуры и особенностей сырья. Представлена оригинальная методика расчета рациональных доз сульфитации в зависимости от pH среды и условий хранения вин.

Ключевые слова: виноград; сусло; вино; диоксид серы; ацетальдегид.

Для цитирования: Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Теоретические и практические аспекты применения диоксида серы в виноделии // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2024;26(2):167-175. EDN PXHLOS

REVIEW

Theoretical and practical aspects of the use of sulfur dioxide in winemaking

Timofeev R.G.[✉], Vyugina M.A.

All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, Yalta, Republic of Crimea, Russia

[✉]Russ1970@mail.ru

Abstract. Based on the analysis of scientific literature, theoretical and practical knowledge about the technological role and features of the use of sulfur dioxide in wine technology is summarized. The factors influencing antimicrobial and antioxidant activity of sulfur dioxide in wine are analyzed. Existing methods and preparations for sulfiting wine products at different stages of their production are considered. Differentiated approach to sulfiting grape pulp and must in primary winemaking, depending on the must pH, temperature and characteristics of raw materials, is proposed. Original methodology for calculating rational doses of sulfating, depending on the medium pH and storage conditions of wines, is presented.

Key words: grapes; must; wine; sulfur dioxide; acetaldehyde.

For citation: Timofeev R.G., Vyugina M.A. Theoretical and practical aspects of the use of sulfur dioxide in winemaking. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2024;26(2):167-175. EDN PXHLOS (in Russian).

Введение

Использование диоксида серы в виноделии имеет длительную историю развития и уходит своими корнями в период античности [1, 2]. Процедура сжигания серы внутри замкнутых пространств сосудов, пустых бочек или в надвинном пространстве приводила, с одной стороны, к уменьшению концентрации кислорода воздуха, с другой стороны, к образованию сернистого газа, который, взаимодействуя с влажными поверхностями и вином, способствовал локальному образованию сернистой кислоты в довольно большой концентрации, что вызывало гибель нежелательной микрофлоры. В Средневековье и эпоху Ренессанса европейские виноделы продолжали применять сернистый газ для предотвращения микробальной порчи вина. Связано это было в основном с уходом за вином в дубовой таре, производство которой в те времена удовлетворяло спрос на емкостное оборудование для приготовления, хранения и транспорти-

ровки пищевой продукции [3]. Об антиоксидантных свойствах диоксида серы в современном понимании этого слова было неизвестно, но эмпирический опыт, передаваемый от поколения в поколение, формировал определенные правила и традиции виноделия, сохранившиеся до нашего времени. В XX-м веке с ростом интереса к питательной ценности и безопасности продуктов, включая вино, начали разрабатываться законы и нормативы, регулирующие применение сернистых соединений в практике виноделия [4]. На сегодняшний момент применение диоксида серы и сульфитсодержащих препаратов при производстве вина является стандартной практикой. Наличие сульфитов в вине помогает сохранить свежесть вина, предотвращает нежелательные химические реакции, уменьшает риск развития бактерий и нежелательных микроорганизмов, чем и обеспечивает его долгосрочное качество. В то же время в современном виноделии стараются минимизировать использование диоксида серы, стремясь найти баланс между консервацией и сохранением натуральности вина [4, 5]. Резолюцией OIV-OENO 631-2020 [6] предложен ряд рекоменда-

ций, позволяющих снизить дозу используемого при производстве вина диоксида серы: выбор сорта винограда и места его произрастания, оптимизация времени сбора и определенные технологические приемы на разных этапах производства вина. Согласно данной резолюции, одним из способов снижения доз вносимого диоксида серы является использование дрожжей, характеризующихся хорошей бродильной активностью и низкой способностью синтезировать диоксид серы, сероводород и SO_2 -связывающие вещества и способных доминировать при инокуляции в виноградное сусло [5].

Следует при этом отметить и такой факт, что даже при отсутствии внесенного диоксида серы в мезгу или сусло до брожения, сульфиты в вине могут присутствовать в довольно значительных количествах, так как в процессе своей жизнедеятельности дрожжи способны образовывать эндогенный диоксид серы и обогащать им вино [5]. Таким образом, можно сказать, что диоксид серы является вполне естественным, присущим вину компонентом его химического состава и продуктом метаболизма дрожжей [2, 7].

Целью настоящей публикации является обобщение практических рекомендаций по использованию диоксида серы в виноделии, исходя из результатов собственных исследований и современных научных представлений о его формах в сусле и вине, а также его технологической роли на различных этапах производства винопродукции.

Физические, химические и технологические свойства диоксида серы. Диоксид серы, еще его называют сернистым газом и сернистым ангидридом, соединение серы с кислородом состава SO_2 при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с резким удушающим запахом. Под давлением свыше 0,5 МПа он сжижается при комнатной температуре, что позволяет его накапливать, хранить и перевозить в металлических баллонах [8].

При взаимодействии с водными средами, к которым относится и вино, диоксид серы образует сернистую кислоту H_2SO_3 . Сернистая кислота является слабой двухосновной кислотой, отвечающая степени окисления серы +4. Константы диссоциации соответственно по первой ступени составляют $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$, а по второй $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ при +20 °С, поэтому в водных растворах она может находиться в молекулярной (SO_2), бисульфитной (HSO_3^-) и сульфитной (SO_3^{2-}) формах. Согласно современным представлениям [1, 2], диоксид серы в винопродукции находится в свободной (F), в виде сернистой кислоты и связанной (B) с компонентами вина форме. Общее содержание, сумму свободной ее части и связанной с компонентами вина называют общей сернистой кислотой. Обозначим ее буквой T . За антиоксидантную и антимикробную активность отвечает свободная ее форма, причем за текущую антиоксидантную защиту отвечает свободная

ее часть, а за антимикробную – молекулярная ее форма [2]. Связанная форма сернистой кислоты не участвует напрямую в антиоксидантной и антимикробной активности сернистой кислоты, но сам факт связывания с органическими компонентами вина предохраняет последние от окисления. Молекулярная форма представляет собой недиссоциированную форму сернистой кислоты, которая содержится в виде гидрата $SO_2 \cdot 7H_2O$ и, по сути, является растворенным в водной среде сернистым газом. Высокая антимикробная активность молекулярной формы объясняется ее способностью свободно диффундировать через защитные мембраны микроорганизмов, накапливаться в цитоплазме и связываться с белками, блокируя прохождение окислительно-восстановительных процессов в клетке, которые лежат в основе ее энергетического обмена [4, 9, 10]. Такая избирательность объясняется тем, что поверхностный заряд микроорганизмов имеет отрицательное значение и отталкивает от себя ионы сульфита и бисульфита, тоже заряженные отрицательно, в отличие от молекулярной формы, которая электронейтральна.

При pH вина в пределах от 3,0 до 4,0 соотношение молекулярной, бисульфитной и сульфитной форм свободной сернистой кислоты находится в пределах, указанных в табл. 1. Ввиду того, что выраженной антимикробной активностью обладает только молекулярная форма диоксида серы, становится понятной необходимость учета pH вина при расчете необходимой дозы диоксида серы, которая обеспечит необходимый уровень защиты вина от развития патогенной микрофлоры [10].

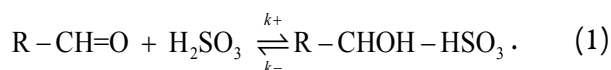
При нормальных условиях диоксид серы и сернистая кислота практически не взаимодействует с молекулярным кислородом, но при наличии в растворе перекисей образует сульфат-ионы, чем и предохраняет от окисления компоненты вина [11].

Связанная форма сернистой кислоты образована, в первую очередь, компонентами вина, имеющими карбонильную группу $>C=O$, к которым относятся альдегиды, кетоны, сложные эфиры, амиды и карбоновые кислоты [12]. Связывать сернистую кислоту могут моносахара, в частности, арабиноза и глюкоза, а также фенольные вещества, которые также являются карбонильными соединениями [12]. В общем виде данный процесс можно описать следующим уравнением реакции:

Таблица 1. Распределение диоксида серы в винопродукции по формам (расчетные данные)

Table 1. Distribution of sulfur dioxide in wine products by compound forms (calculated data)

Общее содержание SO_2 ($T = F + B$) по формам					
свободная (F) – 100 %			связанная (B)		
молекулярная SO_2	бисульфитная HSO_3^-	сульфитная SO_3^{2-}	сульфиты и бисульфиты, связанные с альдегидами, сахарами, кетокислотами и фенольными соединениями		
pH=3,0	pH=4,0	pH=3,0	pH=4,0	pH=3,0	pH=4,0
9,3 %	0,94 %	90,5 %	99 %	0,03 % <	0,05 % <
HSO_3^-R					



Вследствие обратимости этой реакции устанавливается равновесие, при котором концентрации присутствующих веществ при данной температуре определяются отношением скоростей K прямой и обратной реакции образования и разрушения продуктов связывания сернистой кислоты

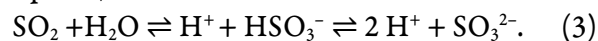
$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[R-CH(OH)-HSO_3]}{[R-CH=O] \cdot [H_2SO_3]} \quad (2)$$

Говоря о защитной функции сернистой кислоты, нельзя не упомянуть о связывании альдегидов, в том числе ацетальдегида, который сам по себе является очень активным веществом в плане окисления компонентов вина, и его связывание с сернистой кислотой элиминирует его реакционную способность по отношению к компонентам вина, склонным к окислению. С другой стороны, если рассматривать сульфитосвязывающие компоненты вина как потенциальный субстрат для окисления, то, связывая карбонильные группы, сернистая кислота защищает их самих от окисления [11].

Как видно из соотношения (2), количество связанных форм сернистой кислоты $R-CH(OH)-HSO_3$ зависит от концентрации свободной ее формы H_2SO_3 . Здесь важно понимать такой факт, что соотношение свободной и связанной форм сернистой кислоты зависит от общего содержания сульфитосвязывающих компонентов вина и концентрации свободной формы сернистой кислоты, а соотношение молекулярной и бисульфитной форм, независимо от их концентраций, зависит только от pH среды. Типичная зависимость концентрации связанных форм сернистой кислоты от концентрации свободной ее формы при различных температурах представлена на рис. 1.

В современном виноделии непосредственное сжигание серы для получения диоксида серы практически не применяют, а разделяют процесс получения и применения сернистых соединений, что способствует

более точному и контролируемому внесению диоксида серы. Наиболее распространено непосредственное введение диоксида серы из баллонов, где он находится в сжиженном виде. Данный подход позволяет вводить в продукт сернистый газ без сопутствующих соединений в весьма точной дозировке, но требует специального оборудования и пригоден в основном для крупных винодельческих предприятий. Диоксид серы задается в сам продукт по массе или через специальный мерник, находящийся под избыточным давлением. При этом нужно учитывать, что плотность сжиженного диоксида серы при 20°C составляет 1386,4 кг/м³, что необходимо принимать во внимание при учете данного вещества по объему. При невозможности непосредственного дозирования диоксида серы в продукт допустимо его применение в виде раствора в воде или сусле, который получают пропусканием тока газообразного SO₂ через слой воды или сусла, в результате чего последние насыщаются сернистой кислотой. При взаимодействии с водой или водными средами образует сернистую кислоту, согласно уравнению реакции:



Данные реакции являются обратимыми, и поэтому с увеличением кислотности среды равновесие реакции смещается в сторону образования сернистого газа, что ограничивает растворимость диоксида серы в воде величиной 115 г/дм³ [8]. На практике редко используют концентрации выше 70 г/дм³, ввиду сильной десорбции сернистого газа в процессе хранения и применения рабочего раствора. В этом случае концентрацию диоксида серы можно контролировать по плотности. Зависимость концентрации диоксида серы для водных растворов сернистой кислоты от их плотности приведена в табл. 2 [4].

Таблица 2. Определение массовой концентрации диоксида серы по плотности водных растворов, насыщенных газообразным SO₂

Table 2. Determination of the mass concentration of sulfur dioxide by the density of aqueous solutions saturated with gaseous SO₂

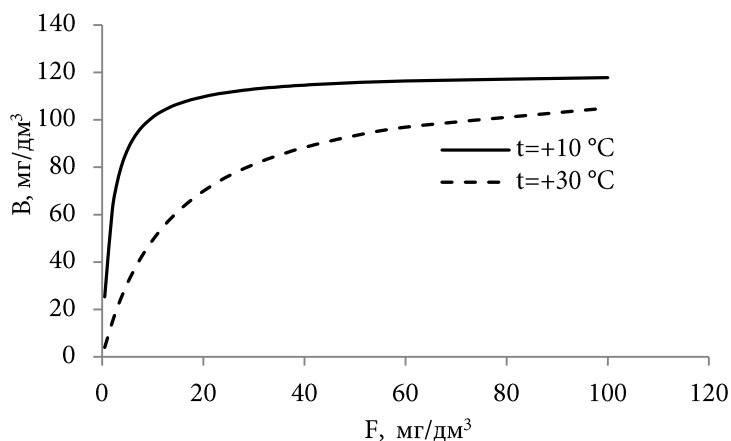


Рис. 1. Зависимость концентрации связанных форм сернистой кислоты (B), от концентрации свободной её формы (F) при различных температурах (данные эксперимента)

Fig. 1. Dependence of the concentration of bound forms of sulfurous acid (B) on the concentration of its free form (F) at different temperatures (experimental data)

Плотность, кг/м ³	Массовая концентрация SO ₂ , г/дм ³	Плотность, кг/м ³	Массовая концентрация SO ₂ , г/дм ³
1021	38,0	1031	59,9
1022	40,0	1032	62,1
1023	42,2	1033	64,3
1024	44,4	1034	66,5
1025	46,6	1036	70,9
1026	48,8	1037	73,1
1027	51,0	1038	75,3
1028	53,2	1039	77,5
1029	55,4	1040	79,7
1030	57,7	1041	81,9

Большим недостатком данной технологии является обогащение продукта водой, и тот факт, что работа с водными растворами сернистой кислоты сопряжена с опасностью для рабочих. При насыщении сусла диоксидом серы возможно получение и более концентрированных растворов сернистой кислоты со сравнительно низкой десорбцией сернистого газа в сравнении с водными растворами, что широко применялось в небольших винодельческих хозяйствах в первичном виноделии для сульфитации сусла и мезги. Также возможно применение растворов диоксида серы, приготовленных на вине, что может быть использовано для его введения в вино материалы при хранении.

Также диоксид серы вносят в форме метабисульфита (пиросульфита) калия $K_2S_2O_5$. Недостатком применения пиросульфита является введение излишка калия в вино, что может спровоцировать кристаллические помутнения. Поэтому разрешенной дозой является доза до 150 мг/дм^3 , что в пересчете на SO_2 составляет порядка 85 мг/дм^3 . Также разрешено использование гидросульфита аммония NH_4HSO_3 в дозировке до 200 мг/дм^3 , что в пересчете на SO_2 составляет дозу порядка 140 мг/дм^3 . При использовании гидросульфита аммония среда обогащается также ионами аммония в количестве $2,8 \text{ мг}$ на каждые 10 мг введенного SO_2 , что ограничивает его применение в готовом вине, но полностью отвечает требованиям первичного виноделия, где ионы аммония являются дополнительным фактором роста дрожжей.

Последние два препарата практически не выделяют газообразный диоксид серы, что очень удобно при их дозировании, и могут быть использованы непосредственно в виде порошка или в водных растворах. Максимальная растворимость метабисульфита калия при н.у. составляет 450 г/дм^3 , что в пересчете на SO_2 составляет порядка 225 г/дм^3 для насыщенного раствора, а применение гидросульфита аммония позволяет готовить рабочие растворы с концентрацией до 400 г/дм^3 в пересчете на SO_2 . При попадании данных препаратов в кислую среду, например вино, константа равновесия образования сернистой кислоты смещается в сторону образования бисульфит иона и молекулярной ее формы.

Применение диоксида серы в первичном виноделии. В первичном виноделии диоксид серы используют в основном для элиминации процессов ферментативного и неферментативного окисления компонентов сусла, роста диких штаммов дрожжей и бактерий, предотвращая окислительное покоричневение сусла и спонтанные микробиологические процессы, которые могут привести к ухудшению качества готовой продукции – вина [13]. Кроме того, применение диоксида серы позволяет качественно провести процесс его осветления перед спиртовым брожением [14].

При использовании здорового винограда ручного сбора в стадии технической зрелости роль диоксида серы снижается и становится возможной переработка винограда с низкой или нулевой сульфитной нагрузкой [5, 6]. Однако это не является самоцелью и

актуально лишь в технологии получения коньячных вино материалов, где наличие избытка сульфитов и особенно сульфатов в коньячном вино материале приводит к быстрому разрушению медных частей перегонных аппаратов в процессе их эксплуатации [15].

По некоторым данным [4], для получения стабильных к окислению белых вин в ряде случаев перед брожением следует проводить регулируемое ферментативное окисление компонентов сусла кислородом воздуха, но это относится только к случаю переработки здорового вызревшего винограда. В случае же переработки винограда машинной уборки, поврежденного болезнями или некондиционного винограда применение диоксида серы обязательно, так как он позволяет уменьшить влияние ферментативного окисления компонентов сусла и роста патогенной микрофлоры на стадии получения и осветления сусла на качество вина [4]. Оптимальной дозой сернистой кислоты в пересчете на SO_2 для здорового винограда следует считать $50-75 \text{ мг/дм}^3$ сусла или мезги, и вносить его можно перед проведением процесса осветления сусла.

Влияние различных доз сульфитации сусла перед его осветлением на накопление альдегидов и уровень остаточного содержания диоксида серы в вино материале сразу после брожения приведен на рис 2.

Дозы сульфитации до 75 мг/дм^3 практически не увеличивают концентрацию остаточного диоксида серы в сравнении с его полным отсутствием и дают преимущество перед другими вариантами опыта в силу снижения массовой концентрации альдегидов.

Диоксид серы в таких дозах обладает, с одной стороны, ингибирующим действием на микроорганизмы, задерживая самопроизвольное забраживание, а с другой стороны, блокирует прохождение естественных биохимических, в том числе ферментативных процессов связанных с окислением фенольных соединений с накоплением продуктов окисления, в т.ч. альдегидов. Это позволяет в ряде случаев даже без применения охлаждения сусла проводить его отстаивание.

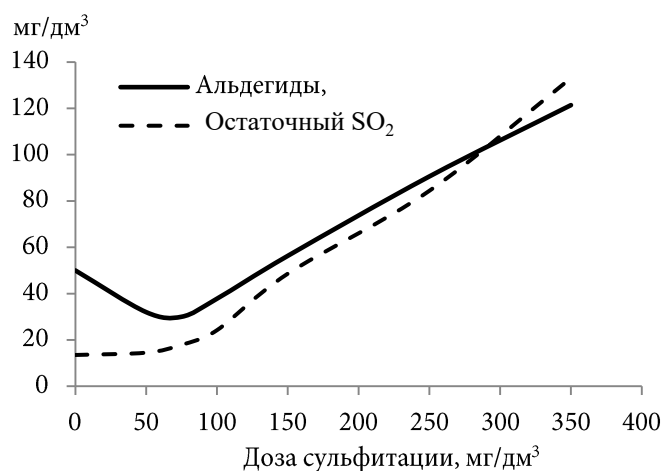


Рис. 2. Зависимость концентраций диоксида серы и альдегидов в вино материале после брожения от дозы сульфитации сусла при его осветлении

Fig. 2. Dependence of concentrations of sulfur dioxide and aldehydes in base wine after fermentation on the dose of must sulfiting during its clarification

вание в течение суток и более. В случае некондиционного и большого винограда дозу сульфитации следует увеличить до 100-150 мг/дм³ и вносить его как можно раньше, даже на стадии переработки винограда для блокировки действия окислительных ферментов, поступивших в большом количестве из пораженного микромицетами винограда, а также большого наличия дрожжевой и бактериальной микрофлоры. В особо неблагоприятных случаях следует вносить раствор сернистой кислоты прямо в приемной бункер при переработке винограда, дополнительно посыпая его порошком бентонита из расчета 1-2 г бентонита на 1 кг винограда [4]. При брожении винограда по красному способу использование диоксида серы для сульфитации мезги после ее получения является обязательным приемом, позволяющим гарантировать проведение брожения на чистых культурах дрожжей. В табл. 3 приводятся рекомендуемые нами дозы диоксида серы в зависимости от особенностей сырья и температуры, разработанные на основании анализа литературы [2, 4, 13], а также результатов собственных наблюдений.

Касаясь вопроса применения диоксида серы в первичном виноделии, нельзя не упомянуть еще несколько важных технологических аспектов его применения. Во-первых, – гидролитическая функция диоксида серы позволяет проводить процесс мацерации мезги для улучшения суслоотделения, а также способствует лучшей осветляемости сусла при отстаивании. Во-вторых, это улучшает экстракционные процессы и предохраняет от окисления фенольных, в т. ч. антоцианов и терпеновых соединений, что особо ценно при переработке красных сортов винограда и сортов с ярким сортовым ароматом, например мускатов, с целью сохранения в вине сортовых особенностей винограда. В технологии ликерных вин из мускатных сортов винограда практикуют довольно высокие (до 200 мг/дм³) дозы SO₂, что позволяет максимально извлечь и предохранить от окисления терпеновые соединения винограда в процессе настоя мезги.

Сразу после брожения вино практически полностью насыщено диоксидом углерода, который в процессе брожения вытесняет все растворенные газы, включая кислород и даже азот воздуха, что обеспечивает надежную антиоксидантную защиту вина на протяжении длительного периода времени. Применение диоксида серы на этой стадии производства скорее вредно, т.к. блокируются окислительно-восста-

новительные процессы в вине, необходимые на этой стадии производства, что может приводить к нежелательным последствиям, таким как задержка дображивания остаточных сахаров, долгое осветление винома- териала, возможность ферментативного восстановления серы до сероводорода и затруднение наступления яблочно-молочного брожения.

Вследствие механического воздействия на вино при переливках, а также других технологических операциях, направленных на обеспечение прозрачности и стабильности винома- териалов, концентрация диоксида углерода в винома- териалах падает по причине декарбонизации винома- териала с одновременным замещением его кислородом воздуха. Возникает вопрос о необходимости антиоксидантной и антимикробной защиты винопродукции путем применения диоксида серы.

Применение диоксида серы в процессе хранения и выдержки винома- териалов. На данном этапе технологии необходимо максимально ограничить неконтролируемое поступление кислорода в вино. Следует отметить, что основные массообменные процессы между вином и воздухом происходят на границе раздела жидкой и газообразной фаз, т.е. в зеркале вина, поэтому все мероприятия при хранении винома- териалов должны быть направлены на уменьшение поверхности их раздела. Не следует компенсировать избыток доступа кислорода воздуха повышенными до- зами диоксида серы по причине того, что окисление компонентов вина при этом все равно происходит, так как в верхнем слое винома- териала, контактирующим с воздухом, концентрация диоксида серы будет ниже, чем в среднем по объему вина, а концентра- ция кислорода воздуха сравнительно высокая. Это, в свою очередь, способствует локальному образованию перекисных соединений и, с одной стороны, будет способствовать накоплению альдегидов, а с другой – образованию сульфатов, что в любом случае приведет к ухудшению органолептических и гигиенических по- казателей вина. Применение шапки инертных газов частично решает эту проблему, но при этом трудно га- рантировать полное отсутствие кислорода в газовой смеси в надвинном пространстве, к тому же применение инертных газов сопряжено с дополнительными затратами. Поэтому наиболее эффективным приемом предотвращения окисления вина и развития патоген- ной микрофлоры следует считать хранение в полно-

Таблица 3. Рекомендуемые дозы диоксида серы в первичном виноделии

Table 3. Recommended doses of sulfur dioxide in primary winemaking

Темпе- ратура, С	Норма SO ₂ , мг/дм ³ , для сульфитации при переработке винограда в зависимости от рН											
	здорового						частично пораженного микромицетами (3-10%)					
	сусло для вина по-белому			мезга для вина по-красному			сусло для вина по-белому			мезга для вина по-красному		
рН →	3,2<	3,2-3,5	>3,5	3,2<	3,2-3,5	>3,5	3,2<	3,2-3,5	>3,5	3,2<	3,2-3,5	>3,5
10...15	30	30	50	30	75	75	50	75	100	100	120	120
15...20	30	50	75	50	75	100	75	100	120	100	120	150
20...25	50	75	100	75	100	120	100	120	150	120	150	170
25...30	75	100	120	100	120	150	120	150	150	150	170	до 200

стью долитых технологических резервуарах.

Важным аспектом применения диоксида серы при хранении и выдержке вина является регулирование редокс-потенциала среды, что позволяет управлять процессом созревания вина, предотвращается окисление винной кислоты. Окислительная реакция (винная кислота – диоксифумаровая – дикетоянтарная кислота) останавливается на янтарной кислоте, что способствует развитию характерного букета и вкуса выдержанного вина, его высоких органолептических качеств [4].

Здесь следует также отметить, что излишние дозы сульфитации в значительной мере задерживают созревание вина, ухудшают его органолептические показатели, маскируют сортовой аромат, делают более жестким вкус и могут быть причиной появления неприятных тонов в аромате и во вкусе. Поэтому важным является рациональная сульфитация вин в процессе их выдержки и хранения. Вопросами определения рациональных доз сульфитации сула и вина посвящено множество публикаций отечественных и зарубежных авторов [1, 2, 4], однако наиболее полное изложение можно найти в диссертации Гусейновой З.Н. [Разработка технологических приемов, направленных на снижение доз сернистого ангидрида в виноделии. Ялта, 1982], где подробно описана методика определения необходимого уровня сульфитации с целью обеспечения заданного уровня свободной диоксида серы в винопродукции.

Как мы уже говорили выше, за антимикробильную активность отвечает молекулярная форма сернистой кислоты, процент которой зависит от рН среды. Необходимая концентрация свободной формы диоксида серы для обеспечения микробильной стабильности вина приведена в таблице 4.

Ранее нами была предложена математическая мо-

Таблица 4. Рекомендуемые уровни молекулярной формы сернистой кислоты при хранении виноматериалов [2]

Table 4. Recommended levels of sulfurous acid molecular form during storage of base wines [2]

Уровень защиты	$C_{\text{молек}^3}$ мг/дм ³	Рекомендации
Очень высокий	$\geq 2,0$	Хранение и выдержка вин с остаточным сахаром в технологической и потребительской таре, заполненной до номинальной емкости без доступа воздуха
Высокий	$\geq 1,0$	Кратковременное хранение сухих вин в неполных технологических емкостях под шапкой инертных газов. Хранение и выдержка малоспиртуозных вин в технологической и потребительской таре заполненной до номинальной емкости без доступа воздуха
Средний	0,35-0,65	Хранение и выдержка сухих вин в технологической и потребительской таре заполненной до номинальной емкости без доступа воздуха
Низкий	0,35<	Рекомендуется сульфитация до среднего, высокого или очень высокого уровня защиты в зависимости от условий хранения и особенностей винопродукции

дель связывания сернистой кислоты компонентами вина [16], базирующаяся на математической модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [17, 18], а также ее приложение к различным типам вин [19], адекватно описывающая процесс связывания диоксида серы компонентами вина на основании определения концентрации сульфитосвязывающих компонентов вина, а также константы ее связывания компонентами вина.

Нами был разработан алгоритм принятия решений о необходимой дозе сульфитации в зависимости от рН вина и необходимого уровня его микробильной защиты. Алгоритм действий при этом следующий:

– проводят измерение рН вина в соответствии с [20];

– по табл. 4 определяют необходимый уровень молекулярной формы диоксида серы в зависимости от поставленной задачи;

– по формуле $C_{\text{своб}} = \frac{C_{\text{молек}} \cdot 10^{0,998 \cdot \text{pH}}}{92,045}$, мг/дм³ (4)

определяют необходимую концентрацию свободной сернистой кислоты для обеспечения заданной концентрации молекулярной ее формы $C_{\text{молек}}$ мг/дм³ при заданном рН продукта и температуре 20 °С;

– определяют фактическое содержание свободной формы сернистой кислоты $F_{\text{факт}}$ мг/дм³, согласно ГОСТ 32115. Если $F_{\text{факт}} < C_{\text{своб}}$, вычисленной по формуле (4), то принимается решение о необходимости дополнительной сульфитации.

Для определения доз сульфитации, определения концентрации и константы связывания SO₂-связывающих компонентов в продукте проводят опыты по следующей прописи. В две бутылки номинальной вместимостью 100 см³ наливают пробу продукта объемом не менее 100 см³, в одну из них добавляют 20-25 мкл, а во вторую 80-90 мкл насыщенного водного раствора метабисульфита калия (450 г/дм³, что составляет порядка 225г/дм³ в пересчете на SO₂). Обе бутылки герметически укупуривают, оставляя минимальную газовую камеру и погружают в водяную баню с температурой (+50±5) °С на 60 мин. По истечению этого времени бутылки вынимают, охлаждают до плюс 20°С и определяют в пробах концентрацию свободной (F) и связанной (B) форм диоксида серы по ГОСТ 32115/ (ГОСТ Р 51655-2000). Результаты измерения оформляют в виде таблицы 5.

Таблица 5. Исходные данные для расчета концентрации и константы связывания сульфитосвязывающих компонентов

Table 5. Given data for calculating the concentration and binding constants of sulfite-binding components

Номер бутылки	Концентрация диоксида серы по формам, мг/дм ³		x = F	y = F/B
	свободной (F)	связанной (B)		
1	F ₁	B ₁	x ₁ =F ₁	y ₁ =F ₁ /B ₁
2	F ₂	B ₂	x ₂ =F ₂	y ₂ =F ₂ /B ₂

Примечание: F₁, F₂ – концентрация свободной, а B₁, B₂ – связанной форм в первой и второй бутылке, соответственно

Концентрацию SO_2 -связывающих компонентов продукта a_m , в пересчете на SO_2 определяют из формулы:

$$a_m = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}, \text{ мг/дм}^3. \quad (5)$$

Константу равновесия реакции связывания компонентами продукта определяют из следующего выражения:

$$K = \frac{y_2 - y_1}{y_1 x_2 - y_2 x_1}. \quad (6)$$

Общее содержание диоксида серы T , необходимое для обеспечения заданной концентрации свободной ее формы F , можно определить из соотношения:

$$T = B + F = \frac{a_m \cdot F \cdot K}{1 + K \cdot F} + F, \quad (7)$$

где F – требуемое значение концентрации свободного диоксида серы, которое нужно получить, B – массовая концентрация связанной формы диоксида серы как функция свободной ее формы, мг/дм³.

Дозу сульфитации D , мг/дм³, необходимую для обеспечения заданной концентрации общей сернистой кислоты, можно определить из уравнения:

$$D = T - T_0, \quad (8)$$

где T – необходимая концентрация общего SO_2 в вино материале, T_0 – исходная концентрация общего SO_2 в вино материале.

Пример. Пусть исходное значение свободной F_0 и связанной B_0 форм SO_2 составляет 4 мг/дм³ и 20 мг/дм³, соответственно, после добавления двух доз SO_2 концентрация свободной F и связанной B форм SO_2 составляла в первой бутылочке $F_1=10$ мг/дм³ и $B_1=100$ мг/дм³, а во второй $F_2=50$ мг/дм³ и $B_2=250$ мг/дм³, соответственно; рН вина составляет 3,5 ед. Определить концентрацию SO_2 -связывающих компонентов вина – a_m , константу связывания SO_2 – K , а также необходимую дозировку SO_2 – D для обеспечения концентрации молекулярной ее формы 0,6 мг/дм³.

Определяем необходимое количество свободной сернистой кислоты для обеспечения концентрации 0,6 мг/дм³ молекулярной ее формы по формуле (4):

$$F = \frac{C_{\text{молек}} \times 10^{0,998 \times \text{рН}}}{92,045} = \frac{0,6 \times 10^{0,998 \times 3,5}}{92,045} = 20,28 \approx 20,3 \text{ мг/дм}^3.$$

Таким образом, концентрация свободной сернистой кислоты должна составлять не менее 20,3 мг/дм³. Фактическая концентрация свободной сернистой кислоты по условиям задачи составляет 4 мг/дм³, что явно недостаточно для защиты продукта от микробальной порчи.

Записываем исходные данные для расчетов табл. 5, получаем значения $x_1=10$, $x_2=250$, $y_1=0,2$, $y_2=2,5$ и подставив их в формулу (5), получим концентрацию SO_2 -связывающих компонентов вина a_m в пересчете на SO_2 :

$$a_m = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} = \frac{250 - 10}{2,5 - 0,2} = 104,3 \text{ мг/дм}^3.$$

Константа равновесия реакции связывания SO_2 компонентами вина, вычисленная по формуле (6), составит:

$$K = \frac{y_2 - y_1}{y_1 x_2 - y_2 x_1} = \frac{2,5 - 0,2}{0,2 \cdot 250 - 2,5 \cdot 10} = 0,092.$$

Необходимая концентрация общей сернистой кислоты для обеспечения концентрации свободной ее формы 20,3 мг/дм³, вычисленная по формуле (7), составит:

$$T = B + F = \frac{a_m \cdot F \cdot K}{1 + K \cdot F} + F = \frac{104,3 \cdot 20,3 \cdot 0,092}{1 + 0,092 \cdot 20,3} + 20,3 = 67,9 + 20 = 88,2 \text{ мг/дм}^3.$$

Дозу сульфитации D , мг/дм³, которую необходимо внести для обеспечения заданной концентрации общей сернистой кислоты $T = 50,6$ мг/дм³, можно определить по формуле (8):

$$D = T - T_0 = 88,2 - 4 - 20 = 64,2 \approx 65 \text{ мг/дм}^3.$$

Применение диоксида серы при стабилизации вин. Достижение розливостойкости и микробиологической стабильности является основной проблемой, решение которой обеспечивает способность вина сохранять свои потребительские свойства в течение гарантийного срока хранения. В технологии стабилизации вин против коллоидных помутнений особое внимание уделяется вопросам оклейки вино-материалов с применением белковых и минеральных веществ, в основе которой лежит взаимодействие белков с реакционными группами полифенолов эндогенного и экзогенного происхождения [21]. Способность взаимодействия полифенолов с белками зависит от поверхностного заряда макромолекул, что, в свою очередь, зависит от степени окисленности фенольных веществ, которая зависит от ОВ-потенциала среды. В частности, в процессе коагуляции танатов ключевую роль играет не столько заряд катиона железа и макроаниона дубильно-кислого железа, а скорее, способность металлов с переменной валентностью, в качестве поливалентного катиона, объединять частицы танатов через образование межмолекулярных мостиков в молекулах танидов и их продуктах взаимодействия с белковыми веществами. Поэтому вносить диоксид серы перед проведением оклейки не следует во избежание неполного взаимодействия лабильных полифенолов с белком. Сразу же после оклейки и фильтрации необходимо ввести диоксид серы в дозе, обеспечивающей необходимый уровень антимикробальной защиты, по методике, которую мы описали в предыдущем разделе.

Выводы и рекомендации

На основании литературных данных и собственных исследований обоснованы режимы и параметры применения диоксида серы в технологии тихих вин. Предложена дифференциация доз сульфитации в первичном виноделии в зависимости от состава и качества винограда. Раскрыта технологическая роль диоксида серы на различных стадиях технологического процесса. Расчетным путем проанализирована и показана роль рН в распределении диоксида серы по формам. Показано влияние доз сульфитации сула перед его осветлением на накопление альдегидов и уровень остаточного содержания диоксида серы. Установлено, что дозы сульфитации сула до 75 мг/дм³ практически не увеличивают концентрацию остаточного диокси-

да серы в сравнении с его полным отсутствием, но дают преимущество в силу снижения массовой концентрации альдегидов в сравнении с отсутствием или при повышенных дозах диоксида серы. Приведена оригинальная методика расчета доз сульфитации вин при их хранении с учетом рН вина.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания № FNZM-2024-0001.

Financing source

The work was conducted under public assignment No. FNZM-2024-0001.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы

- Henderson P. Sulfur dioxide: science behind this antimicrobial, anti-oxidant wine additive. *Practical Winery & Vineyard*. 2014;95(1A):54-60.
- Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E. The role of sulfur dioxide in wine. *Principles and Practices of Winemaking*. Springer New York. 1999:448-473. DOI 10.1007/978-1-4757-6255-6.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. *Handbook of Enology. The Microbiology of Wine and Vinifications*. 2nd Edition. Vol. 1. John Wiley & Sons, Ltd. 2006:193-221.
- Шольц-Куликов Е.П. Оптимизация режимов сульфитации для повышения гигиенической ценности виноградных вин // *Виноделие и виноградарство*. 2012;2:27-29.
- Остроухова Е.В., Пескова И.В. Система параметров отбора сортов и оценки качества винограда для виноделия с пониженным содержанием SO₂ // *Плодоводство и виноградарство Юга России*. 2023;82(4):254-277. DOI 10.30679/2219-5335-2023-4-82-254-277.
- Resolution OIV-OENO 631-2020. Review of practices for the reduction of SO₂ doses used in winemaking. Access mode: <https://www.oiv.int/public/medias/7593/oiv-oeno-631-2020-en.pdf> (access date 12/04/2024).
- Jackowetz J.N., Mira de Orduña R. Survey of SO₂ binding carbonyls in 237 red and white table wines. *Food Control*. 2013;32(2):687-692. DOI:10.1016/j.foodcont.2013.02.001.
- Диоксид серы. Большая Российская Энциклопедия. Режим доступа: <https://bigenc.ru/c/dioksid-sery-518307> (дата обращения 12.04.2024).
- Ough C.S., Were L. Sulfur dioxide and sulfites. Chapter 5 in book: *Antimicrobials in food*. Edited by Davidson P.M., Sofos I.N. 3d edition. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2005:143-167.
- Rehm H.J., Wittmann H. Beitrag zur Kenntnis der antimikrobiellen Wirkung der schwefligen Säure. I. Uebersicht über einflussnehmende Faktoren auf die antimikrobiellen Wirkung der schwefligen Säure. *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* 2002:413-429.
- Di Mattia C.D., Piva A., Martuscelli M., Mastrocola D., Sacchetti G. Effect of sulfites on the in vitro antioxidant activity of wines. *Italian Journal of Food Science*. 2015;27(4):505-512. DOI:10.14674/1120-1770/ijfs.v381.
- Burroughs L.F., Sparks A.H. Sulphite-binding power of wines and ciders. I. Equilibrium constants for the dissociation of carbonyl bisulphite compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1973;24(2):187-198. DOI 10.1002/jsfa.2740240211.
- Танащук Т.Н., Шаламитский М.Ю., Загоруйко В.И., Семенова К.А., Иванова Е.В., Кишковская С.А. Влияние диоксида серы на рост природных штаммов молочнокислых бактерий вина // *«Магарач»*. Виноградарство и виноделие. 2022;24(4):381-386. DOI: 10.34919/IM.2022.88.74.012.
- Валуйко Г.Г. *Технология виноградных вин*. Симферополь: Таврида. 2001:1-624.
- Скурихин И.М. *Химия коньяка и бренди*. М.: ДеЛи принт. 2005:1-296.
- Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Практические и теоретические аспекты определения сульфитосвязывающей способности столовых белых вин // *«Магарач»*. Виноградарство и виноделие. 2021;23(3):286-291. DOI 10.35547/IM.2021.12.19.013.
- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 1918;40(9):1361-1403. DOI 10.1021/ja02242a004.
- Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В., Рощин А.В. Кинетическое моделирование изотерм адсорбции // *Химическая физика*. 2019;38(11):5-15. DOI 10.1134/S0207401X19110116.
- Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Изучение особенностей сульфитосвязывающей способности различных типов вин // *«Магарач»*. Виноградарство и виноделие. 2024;26(1):81-86. DOI 10.34919/IM.2024.14.25.013.
- Методы теххимического контроля в виноделии. Под ред. Гержиковой В.Г. Симферополь: Таврида. 2002:1-206.
- Чурсина О.А., Загоруйко В.А. *Стабилизация вин: наука и практика: монография*. Симферополь: Полипринт. 2023:1-280.

References

- Henderson P. Sulfur dioxide: science behind this antimicrobial, anti-oxidant wine additive. *Practical Winery & Vineyard*. 2014;95(1A):54-60.
- Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E. The role of sulfur dioxide in wine. *Principles and Practices of Winemaking*. Springer New York. 1999:448-473. DOI 10.1007/978-1-4757-6255-6.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. *Handbook of Enology. The Microbiology of Wine and Vinifications*. 2nd Edition. Vol. 1. John Wiley & Sons, Ltd. 2006:193-221.
- Sholts-Kulikov E.P. Optimizing of sulfite modes to improve hygienic value of grape wines. *Winemaking and Viticulture*. 2012;2:27-29 (*in Russian*).
- Ostroukhova E.V., Peskova I.V. System of parameters to select the varieties and assess the quality of grapes for winemaking with the reduced SO₂ load. *Fruit Growing and Viticulture of South Russia*. 2023;82(4):254-277. DOI: 10.30679/2219-5335-2023-4-82-254-277 (*in Russian*).
- Resolution OIV-OENO 631-2020. Review of practices for the reduction of SO₂ doses used in winemaking. Access mode: <https://www.oiv.int/public/medias/7593/oiv-oeno-631-2020-en.pdf> (access date 12/04/2024).
- Jackowetz J.N., Mira de Orduña R. Survey of SO₂ binding carbonyls in 237 red and white table wines. *Food Control*. 2013;32(2):687-692. DOI:10.1016/j.foodcont.2013.02.001.
- Sulfur dioxide. *Great Russian Encyclopedia*. Access mode: <https://bigenc.ru/c/dioksid-sery-518307> (access date 12/04/2024) (*in Russian*).
- Ough C.S., Were L. Sulfur dioxide and sulfites. Chapter 5 in book: *Antimicrobials in food*. Edited by Davidson P.M., Sofos I.N. 3d edition. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2005:143-167.

10. Rehm H.J., Wittmann H. Beitrag zur Kenntnis der antimikrobiellen Wirkung der schwefligen Säure. I. Uebersicht über einflussnehmende Faktoren auf die antimikrobielle Wirkung der schwefligen Säure. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 2002;413-429.
11. Di Mattia C.D., Piva A., Martuscelli M., Mastrocola D., Sacchetti G. Effect of sulfites on the in vitro antioxidant activity of wines. Italian Journal of Food Science. 2015;27(4):505-512. DOI:10.14674/1120-1770/ijfs.v381.
12. Burroughs L.F., Sparks A.H. Sulphite-binding power of wines and ciders. I. Equilibrium constants for the dissociation of carbonyl bisulphite compounds. Journal of the Science of Food and Agriculture. 1973;24(2):187-198. DOI 10.1002/jsfa.2740240211.
13. Tanashchuk T.N., Shalamitskiy M.Yu., Zagorouiko V.I., Semenova K.A., Ivanova E.V., Kishkovskaya S.A. The effect of sulfur dioxide on the growth of original strains of lactic acid bacteria in wine. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2022;24(4):381-386. DOI 10.34919/IM.2022.88.74.012 (in Russian).
14. Valouiko G.G. Grape wine technology. Simferopol: Tavrida. 2001:1-624 (in Russian).
15. Skurikhin I.M. Chemistry of cognac and brandy. Moscow: DeLi print. 2005:1-296 (in Russian).
16. Timofeev R.G., Vyugina M.A. Practical and theoretical aspects of determining the sulfite-binding capability of white table wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2021;23(3):286-291. DOI 10.35547/IM.2021.12.19.013 (in Russian).
17. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Amer. Chem. Soc. 1918;40(9):1361-1403. DOI 10.1021/ja02242a004.
18. Travin S.O., Gromov O.B., Utrobin D.V., Roshchin A.V. Kinetic modeling of adsorption isotherms. Journal of Physical Chemistry. 2019;38(11):5-15. DOI 10.1134/S0207401X19110116 (in Russian).
19. Timofeev R.G., Vyugina M.A. The study of sulfite-binding capacity of different types of wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2024;26(1):81-86. DOI 10.34919/IM.2024.14.25.013 (in Russian).
20. Methods of technochemical control in winemaking. Edited by Gerzhikova V.G. Simferopol: Tavrida. 2002:1-260 (in Russian).
21. Chursina O.A., Zagorouiko V.A. Stabilization of wines: science and practice: a monograph. Simferopol: Polyprint. 2023:1-280 (in Russian).

Информация об авторах

Руслан Генрихович Тимофеев, канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории тихих вин; e-мэйл: Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>;

Мария Александровна Вьюгина, мл. науч. сотр. лаборатории тихих вин; e-мэйл: vyugina.mari@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6146-2151>.

Information about authors

Ruslan G. Timofeev, Cand. Techn. Sci., Assistant Professor, Leading Staff Scientist, Still Wines Laboratory; e-mail: Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>;

Mariya A. Vyugina, Junior Staff Scientist, Still Wines Laboratory; e-mail: vyugina.mari@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6146-2151>.

Статья поступила в редакцию 22.04.2024, одобрена после рецензии 07.05.2024, принята к публикации 20.05.2024.