

**В.А.Щербина**, м.н.с. отдела микробиологии,  
**В.Г.Гержилова**, д.т.н., профессор, гл. с. отдела химии и биохимии  
 Национальный институт винограда и вина «Магарач»,  
**Д.П.Ткаченко**, к.т.н., нач. отдела технологии виноделия  
 НИИ «ИВиВ им. В.Е.Таирова»

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕСТОВ НА СКЛОННОСТЬ БЕЛЫХ СТОЛОВЫХ ВИН К КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОМУТНЕНИЯМ С ИХ ФАКТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ

*Проведена сравнительная оценка тестов по прогнозированию склонности виноматериалов и вин к кристаллическим помутнениям. Установлена и математически описана зависимость показателей количественных тестов с фактической стабильностью к кристаллическим помутнениям образцов.*

*Ключевые слова: битартрат калия, тартрат кальция, температура насыщения, фактор кристаллизации, фактическая стабильность к кристаллическим помутнениям.*

Изучению причин образования кристаллических помутнений в виноградных винах, а также разработке методов по их предупреждению посвящен ряд работ отечественных и зарубежных исследователей [1, 2, 4, 5, 9-11]. Однако, независимо от большого количества полученных данных, проблема прогнозирования склонности вин, в частности к кристаллическим кальциевым помутнениям, окончательно не решена, в связи с чем вопрос объективной оценки склонности белых столовых виноматериалов и вин является актуальным для современного виноделия.

**Целью настоящих исследований** явилось проведение сравнительного анализа тестов на склонность белых столовых вин к кристаллическим помутнениям с их фактической стабильностью.

Исследования проводили на 32 образцах белых столовых вин, которые проверяли с помощью тестов.

Общепринятый тест. Данная методика предусматривает добавление к 10 см<sup>3</sup> виноматериала затравки из нескольких кристаллов битартрата калия и последующего охлаждения пробы до температуры (минус 3-4°С) в течение 1-2 сут. Наличие помутнения определяется визуально, а идентификация образующегося осадка – методом микроскопирования и в результате специфической реакции с 10% раствором серной кислоты [6].

Определение температуры насыщения битартратом калия. Принцип метода заключается в измерении электропроводности до (P<sub>1</sub>), и после внесения (P<sub>2</sub>), в образец затравки битартрата калия:

$$T_{\text{нас}} = T - (P_2 - P_1) : 33 \text{ [3].}$$

Показатель температуры насыщения стабильного образца не должен превышать 12°С [3].

Определение произведения растворимости калиевых солей в виноматериалах и винах расчетным методом при известных массовых концентрациях винной кислоты, ионов калия, объемной доле этилового спирта и рН исследуемого образца:

$$PR(K) \times 10^{-5} = C(K^+) \times C(B.K.) \times \omega(HT) \text{ [4].}$$

Полученная таким образом расчетная величина показателя не должна превышать установленной единицы для стабильных виноматериалов и вин,  $\leq 16,6 \cdot 10^{-5}$ .

Тест с изменением рН вина до величины 4,5 с

помощью раствора гидроксида натрия, выдержка при температуре минус 2-3°С с последующей идентификацией кристаллов методом микроскопирования [8].

Определение температуры насыщения виноматериала путем измерения электропроводности до (P<sub>1</sub>), мкСм/см и после внесения (P<sub>2</sub>), мкСм/см в образец затравки тартрата кальция:

$$T_{\text{нас}} = T - (P_2 - P_1) : 4 \text{ [3].}$$

Показатель температуры насыщения стабильного образца не должен превышать 20°С [3].

Определение произведения растворимости кальциевых солей в виноматериалах и винах расчетным методом при известных массовых концентрациях винной кислоты, ионов кальция, объемной доле этилового спирта и рН исследуемого образца:

$$PR(Ca^{2+}) \times 10^{-8} = C(Ca^{2+}) \times C(B.K.) \times \omega(T^2) \text{ [9].}$$

Произведение растворимости стабильного образца не должно превышать установленной единицы для стабильных виноматериалов и вин,  $\leq 200 \cdot 10^{-8}$  [9].

В ходе исследований использовали общепринятые и модифицированные в отделе химии и биохимии НИВиВ «Магарач» физико-химические методы анализов [6].

Содержание органических кислот в винах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии; катионов – методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии [6].

После физико-химического анализа вин образцы были заложены на контрольную выдержку в течение 12 месяцев [6, 7].

По результатам фактической стабильности из 32 образцов 11 были нестабильными к кристаллическим калиевым и 10 – нестабильными к кальциевым помутнениям.

Результаты исследований физико-химического состава образцов к кристаллическим калиевым помутнениям представлены в табл 1. В стабильной группе (I), массовая концентрация ионов калия варьировала от 421-641 мг/дм<sup>3</sup>, кальция от 39-94 мг/дм<sup>3</sup>, магния от 76-122 мг/дм<sup>3</sup>, натрия от 30-172 мг/дм<sup>3</sup>, винной кислоты – от 1,72-3,01, яблочной кислоты – от 0,31-3,94 г/дм<sup>3</sup>, объемная доля этилового спирта составила 9,8-13,4%, водородный показатель (рН)

варьировал от 3,10 до 3,39.

В нестабильной группе (II) образцов массовая концентрация ионов калия варьировала от 410-1086 мг/дм<sup>3</sup>, кальция от 32-129, магния – от 66-103 мг/дм<sup>3</sup>, натрия 12-105 мг/дм<sup>3</sup>, винной кислоты – от 1,50-5,21 г/дм<sup>3</sup>, яблочной кислоты – 0,22-2,00 г/дм<sup>3</sup>, объемная доля этилового спирта составила 10,8-14,5%, водородный показатель (рН) варьировал от 2,87 до 3,70.

Как следует из полученных данных, в представленных вариантах, средние значения объемной доли этилового спирта существенно не отличались.

Математическая обработка полученных данных методом дискриминантного анализа позволила установить следующие уравнения.

Как видно из уравнений I и II, существенный вклад в прогнозирование кристаллической калиевой стабильности вносят такие показатели, как массовая концентрация винной и яблочной кислот, водородный показатель (рН), изменение электропроводности при определении температуры насыщения битартартом калия. Лямбда Уилкса для данных уравнений не превышала 0,20:

$$I = 1,42 X_1 + 256,83 X_2 + 1025,03 X_3 + 1,79 X_4 + 12,03 X_5 - 2322,66$$

$$II = 1,33 X_1 + 244,62 X_2 + 975,15 X_3 - 0,13 X_4 + 13,72 X_5 - 2121,76,$$

где  $X_1$  – изменение электропроводности, мкСм/см;  $X_2$  – массовая концентрация винной кислоты, г/дм<sup>3</sup>;  $X_3$  – водородный показатель (рН);  $X_4$  – массовая концентрация яблочной кислоты, г/дм<sup>3</sup>;  $X_5$  – объемная доля этилового спирта, % об.

Сравнительный анализ тестов с фактической стабильностью всего массива имеющихся образцов показал, что по результатам общепринятого холодного и кондуктометрического тестов ошибка метода составила 6,3% и 6,2% соответственно, а по показателю произведения растворимости калиевых солей – 12,5%.

В результате исследований было доказано влияние на кристаллическую стабильность следующих показателей вин: объемной доли этилового спирта, рН, значения массовой концентрации винной и яблочной кислот, изменения электропроводности при определении температуры насыщения битартартом калия.

Математический анализ с использованием статистической обработки данных позволил установить прямую зависимость между результатами кондуктометрического теста с фактической стабильностью вин. Коэффициент линейной корреляции между значением электропроводности и их фактической стабильностью составил 0,80 (табл.1).

Результаты исследований физико-химического состава образцов стабильных (I группа) и нестабильных (II группа) к кристаллическим кальциевым помутнениям представлены в табл. 2.

В стабильной группе массовая концентрация ионов калия варьировала от 421-1086 мг/дм<sup>3</sup>, кальция от 39-94 мг/дм<sup>3</sup>, магния от 66-122 мг/дм<sup>3</sup>, натрия от 30-172 мг/дм<sup>3</sup>, винной кислоты – от 1,50-3,01 г/дм<sup>3</sup>, яблочной кислоты – от 0,31-3,94 г/дм<sup>3</sup>, объемная доля этилового спирта составила 9,8-14,5%, водородный показатель (рН) варьировал от 3,10 до 3,70.

В нестабильной группе образцов, массовая кон-

Таблица 1

**Физико-химические показатели виноматериалов, исследованных на склонность к кристаллическим калиевым помутнениям**

Наименование	Группа I	Группа II
Объемная доля этилового спирта, % об.	<u>9,8-13,4</u> 11,4	<u>10,8-14,5</u> 11,5
рН	<u>3,10-3,39</u> 3,31	<u>2,87-3,70</u> 3,16
Массовая концентрация винной кислоты, г/дм <sup>3</sup>		
винной	<u>1,72-3,01</u> 2,33	<u>1,50-5,21</u> 3,23
яблочной	<u>0,31-3,94</u> 1,55	<u>0,22-2,00</u> 0,81
Массовая концентрация ионов, мг/дм <sup>3</sup>		
калия	<u>421-641</u> 504	<u>410-1086</u> 561
кальция	<u>39-94</u> 68	<u>32-129</u> 75
натрия	<u>30-172</u> 64	<u>12-105</u> 50
магния	<u>76-122</u> 95	<u>66-103</u> 84
Температура насыщения битартартом калия, °С	<u>5,0-12,0</u> 8,9	<u>9,8-19,5</u> 15,2
Произведение растворимости калиевых солей	8,7-14,8 12,1	<u>9,0-20,6</u> 15,0
Изменение электропроводности К+, мкСм/см	<u>260-490</u> 362	18-335 160

Таблица 2

**Физико-химические показатели виноматериалов, исследованных на склонность к кристаллическим кальциевым помутнениям**

Наименование	Группа I	Группа II
Объемная доля этилового спирта, % об.	<u>9,8-14,5</u> 11,5	<u>10,8-11,6</u> 11,2
рН	<u>3,10-3,70</u> 3,33	<u>2,87-3,31</u> 3,11
Массовая концентрация винной кислоты, г/дм <sup>3</sup>		
винной	<u>1,50-3,01</u> 2,29	<u>2,10-5,21</u> 3,40
яблочной	<u>0,31-3,94</u> 1,57	<u>0,22-1,33</u> 0,69
Массовая концентрация ионов, мг/дм <sup>3</sup>		
калия	<u>421-1086</u> 531	<u>410-575</u> 509
кальция	<u>39-94</u> 68	<u>32-129</u> 76
натрия	<u>30-172</u> 62	<u>12-105</u> 52
магния	<u>66-122</u> 94	<u>70-103</u> 86
Температура насыщения тартратом кальция, °С	<u>5,0-20,0</u> 9,5	<u>8,0-23,0</u> 17,0
Произведение растворимости кальциевых солей	<u>87,0-304,0</u> 203,8	<u>63,5-293,2</u> 182,6
Дельта электропроводности Ca <sup>2+</sup> , мкСм/см	<u>20-80</u> 65	<u>10-60</u> 30

центрация ионов калия варьировала от 410-575 мг/дм<sup>3</sup>, кальция от 32-129, магния – от 70-103 мг/дм<sup>3</sup>, натрия 12-105 мг/дм<sup>3</sup>, винной кислоты – от 1,50-5,21 г/дм<sup>3</sup>, яблочной кислоты – 0,22-1,33 г/дм<sup>3</sup>, объемная доля этилового спирта составила 10,8-11,6% об., водородный показатель (рН) варьировал от 2,87 до 3,31.

Важными фактором кристаллической стабиль-

ности виноматериалов и вин против кальциевых помутнений является массовая концентрация кислот (винной, яблочной) ионов (натрия, кальция, магния), а также водородный показатель (рН) и температура насыщения тартратом кальция.

Уравнения дискриминантного анализа I и II группы образцов имели следующий вид (Лямбда Уилкса составила 0,27):

$$I = 654,78 X_1 - 5,87 X_2 + 0,87 X_3 + 27,97 X_4 + 103,50 X_5 + 0,56 X_6 - 10,87 X_7 - 1197,68$$

$$II = 622,44 X_1 - 5,22 X_2 + 0,75 X_3 + 24,73 X_4 + 99,51 X_5 + 0,52 X_6 - 9,14 X_7 - 1094,73,$$

где  $X_1$  – водородный показатель рН;  $X_2$  – температура насыщения тартратом кальция, °С;  $X_3$  – массовая концентрация ионов магния, мг/дм<sup>3</sup>;  $X_4$  – массовая концентрация яблочной кислоты, г/дм<sup>3</sup>;  $X_5$  – массовая концентрация винной кислоты, г/дм<sup>3</sup>;  $X_6$  – массовая концентрация ионов натрия, мг/дм<sup>3</sup>;  $X_7$  – объемная доля этилового спирта, % об.

Следует отметить, что массовая концентрация ионов натрия и магния выше в виноматериалах I группы, чем в образцах II группы, что свидетельствует о способности натрия и магния препятствовать образованию нерастворимых виннокислых солей [5].

Анализ массива данных из 32 образцов столовых вин позволил установить прямую зависимость между результатами кондуктометрического теста и их фактической стабильностью. Коэффициенты линейной корреляции между значением температуры насыщения, рН и фактической стабильностью вин составили 0,59, 0,60 соответственно.

По результатам фактической стабильности из 32 образцов 10 были нестабильными к данному виду помутнений.

Сравнительный анализ тестов на склонность к кальциевым помутнениям с фактической стабильностью показал, что по результатам общепринятого теста с изменением рН ошибка метода составила 19,0%. Между тем, по данным кондуктометрического теста, ошибка метода составила 19,0%, а по произведению растворимости кальциевых солей – 63,0%.

Определение произведения растворимости по Х. Бергу и Р. Киферу дает недостоверные результаты. По мнению многих авторов, формулы Х. Берга и Р. Кифера, предложенные для водно-спиртовых растворов только с учетом спиртуозности среды и величины рН, не могут учесть все факторы, влияющие на растворимость виннокислых солей в вине. В предложенном способе не учитывается влияние

дипольного момента высокомолекулярных соединений, наличия коллоидов, выполняющих защитную функцию и других катионов, образующих с ионами кальция и анионами винной кислоты двойные соли непостоянного состава.

По результатам наших исследований надежной и перспективной методикой прогнозирования склонности виноматериалов и вин к кристаллическим кальциевым помутнениям является определение температуры насыщения битартратом калия.

При прогнозировании склонности виноматериалов и вин к кристаллическим кальциевым помутнениям, помимо температуры насыщения тартратом кальция необходимо дополнительно учитывать, такие показатели как массовые концентрации винной и яблочной кислот, ионов натрия и магния, водородный показатель рН, объемную долю этилового спирта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валушко Г. Г. Стабилизация виноградных вин / Г. Г. Валушко, В. И. Зинченко, Н. А. Мехула; под ред. Г. Г. Валушко. – [3-е изд.]. – Симферополь: Таврида, 2002. – 208 с. – (Серия науч.-техн. лит. по виноделию).
2. Влияние катионно-анионного состава на их склонность к кристаллическим кальциевым помутнениям / В. Г. Гержикова, В. А. Щербина, Н. В. Гниломедова [и др.] // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2010. – № 4. – С. 24-26.
3. Изикрист Тест по Герноту Фридриху. Руководство по эксплуатации. Деллер Украина. Эрбсле Гайзенхайм. – 8 с.
4. Кишковский Э. Н. Кристаллические помутнения вин и их предупреждения / Э. Н. Кишковский, А. Е. Линецкая // Виноград и вино России. – 2000. – № 2. – С. 30-33.
5. Кристаллические кальциевые помутнения белых столовых виноматериалов / В. А. Щербина, В. Г. Гержикова, Н. В. Гниломедова, Э. Я. Мартыненко // Виноградарство и виноделие: Сб. науч. тр. НИВиВ «Магарач». – 2011. – Т. ХLI. – Ч. 2. – С. 69-71.
6. Методы технологического контроля в виноделии / [Под ред. В. Г. Гержиковой]. – [2-е изд.]. – Симферополь: Таврида, 2009. – 304 с. – (Серия науч.-техн. лит. по виноделию).
7. Основні правила виробництва та зберігання тихих вин. КД У 0001550-15.93.12-02:2008.
8. Справочник по виноделию / Под ред. Г. Г. Валушко, В. Т. Касюры. – [2-е изд.]. – Симферополь: Таврида, 2000. – 624 с.
9. Сравнительный анализ тестов на склонность виноматериалов к кристаллическим кальциевым помутнениям / О. А. Чурсина, В. Г. Гержикова, В. А. Загоруйко [и др.] // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2008. – №1. – С. 23-25.
10. Таран Н. Г. Современные технологии стабилизации вин / Н. Г. Таран, В. И. Зинченко. – Ch.: Tipogr. A. . M., 2006. – 240 p.
11. Ribière-Gayon P. Traité d'oenologie: Chimie du vin – Stabilisation et traitements / [Ribière-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D.]. – [5й edition]. – Paris: Dunod, 2004. – Т.2. – 656 p.

Поступила 03.04.2013

©В.А.Щербина, 2013

©В.Г.Гержикова, 2013

©Д.П.Каченко, 2013