

УДК 663.2

DOI: 10.30679/ 2219-5335-2018-2-50-123-135

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ВИНА
К КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ
ПОМУТНЕНИЯМ С ПОМОЩЬЮ
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

Кашкара Кристина Эдуардовна
ст. микробиолог

Кашкара Григорий Григорьевич
технолог

*ООО «Винодельня Юбилейная»
п. Красноармейский, Темрюкский
район, Краснодарский край*

Гугучкина Татьяна Ивановна
д-р с.-х. наук, профессор
заведующая НЦ «Виноделие»

*Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение
«Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства,
виноградарства, виноделия»,
Краснодар, Россия*

Исследования зарубежных и отечественных ученых показывают, что в 80 % случаев нарушение розливостойкости вина вызвано образованием кристаллических осадков виннокислых солей калия и кальция и обусловлено нарушением его ионного равновесия. В настоящее время для достижения полной кристаллической стабилизации винной продукции наиболее эффективно, перспективно и экономически выгодно использовать электродиализ. В связи с этим целью нашей работы стало изучение влияния электродиализной обработки на степень устранения катионов металлов из вина и, как следствие, на его стабильность к кристаллическим помутнениям. В качестве объектов исследований использовали белые виноматериалы из мускатных сортов винограда. Обработку виноматериала проводили на установке электродиализа, принадлежащей ООО Винодельня

UDC 663.2

DOI: 10.30679/ 2219-5335-2018-2-50-123-135

**STABILIZATION
OF WINE TO CRYSTALLINE
DIMNESS BY ELECTRIC
DIALYSIS**

Kashkara Kristina Eduardovna
Senior Microbiologist

Kashkara Grigoriy Grigoryevich
Technologist

*LLC "Winery Jubileynaya"
Krasnoarmeysky settlement,
Temryuk District, Krasnodar Territory*

Guguchkina Tatyana Ivanovna
Dr. Sci. Agr., Professor
Head of SC «Wine-making»

*Federal State Budget
Scientific Institution
"North-Caucasian Federal
Scientific Center of Horticulture,
Viticulture, Wine-Making",
Krasnodar, Russia*

Research of foreign and domestic scientists show that in 80% of the cases, the breaking of wines hardness is caused by the formation of crystalline precipitates of the potassium and calcium tartaric salts and it is explained by a violation of wine ionic equilibrium. At present, to achieve a full crystalline stabilization of wine production, it is most effective, perspective and economically advantageous to use an electrodiagnosis. In connection with this, our goal was to study the influence of electrodiagnosis treatment the degree of metal cations elimination from wine, and as a result, its stability to crystalline dimness. As objects of research, white the wine materials from muscat types of grapes were used. The processing of the wine material was carried out on an electrodiagnosis device belonging to the Yubileynaya

«Юбилейная». С помощью специально разработанного для электродиализа лабораторного прибора Стабилаб определяли коэффициент нестабильности вина до обработки (DIT) и проводили тестирование, выявляющее степень стабильности вина после электродиализной обработки (ISTC 50). Проведенными исследованиями установлено, что в наибольшей степени устранению с помощью электродиализа подвергаются катионы аммония и кальция – 33,1 и 26,5 % соответственно. Электродиализ способствует удалению 18,6-16,8 % катионов натрия и магния. Меньше всего удаляется катионов калия – всего 2,8 % от имеющегося в вине количества. Установлено, что вина, протестированные нами после проведения процесса электродиализа, были стабильными к кристаллическим помутнениям. Полученные в проведенных нами исследованиях результаты далее планируется использовать для создания банка данных с последующей разработкой диализных концентраций контролируемых показателей розливостойкости вин.

Ключевые слова: ВИНО, СТАБИЛИЗАЦИЯ
ВИНА, ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Winery LLC. With the help of the Stabilab laboratory instrument specially developed for electro dialysis, the coefficient of wine instability (DIT) before the treatment was determined and testing, confirming the stability of the wines after electro dialysis treatment (ISTC 50) was carried out. It has been established by research that the cations of ammonium and calcium are removed to the greatest degree by means of electro dialysis – 33,1 % and 26,5 %, respectively. Electro dialysis promotes the removal of 18,6 %-16,8 % of sodium and magnesium cations. The potassium cations are removed in less degree – only 2,8 % of their amount in the wine. It was found that the wines tested after the electro dialysis process were stable to crystalline dimness. The results obtained in our study are further planned to be used to create a data bank with the subsequent development of dialysis concentrations of controlled indexes of wine stability.

Key words: WINE, WINE
STABILIZATION, ELECTRODEALYSIS

Введение. Вопросы стабилизации вин к кристаллическим помутнениям и улучшения их качества по-прежнему являются актуальными. Исследования зарубежных и отечественных ученых показывают, что в 80% случаев нарушение розливостойкости вин вызвано образованием кристаллических осадков виннокислых солей калия и кальция и обусловлено нарушением его ионного равновесия. Равновесное состояние вина зависит в свою очередь от концентрации катионов и анионов, температуры и спиртуозности, а также от величины рН, обуславливающей степень диссоциации солей и ионную силу растворов [1].

Стабильности вин к кристаллическим помутнениям производители этой продукции добиваются следующим образом:

– охлаждают вино до температуры минус 2 – минус 4 °С и выдерживают далее при температуре охлаждения до достижения вином розливостойкости;

– охлаждают вино контактным методом, предусматривающим введение в охлажденное вино кристаллов битартрата калия; процесс проводят при постоянном перемешивании для поддержания кристаллов винного камня во взвешенном состоянии;

– непрерывно охлаждают вино в теплообменнике, а затем в скребковом охладителе доводят до точки замерзания с последующей выдержкой в течение 1,5 часов в термоизолированной емкости; кристаллы винного камня отделяются сепарацией с помощью системы «Кристаллфло»;

– охлаждают вино в потоке до точки замерзания, подают его в аппарат с внесением в него кристаллов битартрата калия, процесс проводят в течение 1,5 часов при постоянном перемешивании; осевшие в коническом днище аппарата кристаллы удаляют, а вино отбирают из верхней части и осветляют фильтрацией; контроль процесса стабилизации вина проводят, наблюдая за его электропроводностью, применяя систему «Кристалстоп»;

– добавляют стабилизаторы, препятствующие выпадению винного камня в осадок, с этой целью применяется метавинная кислота, гуммиарабик, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), однако КМЦ запрещена во многих странах мира, так как неэффективна при внесении в розовые и красные вина, а также имеет технические сложности применительно к шампанским винам;

– обрабатывают вина с помощью ионообменных или мембранных процессов, таких как электродиализ [2].

Процесс электродиализа, основанный на удалении ионов металлов под действием электрического поля через селективные ионопроницаемые перегородки-мембраны, стал применяться для обработки вин в РФ недавно. Раньше процесс электродиализа был слишком дорогим для применения

в промышленных условиях. Однако в 90-е годы зарубежным ученым удалось усовершенствовать электродиализный процесс, используя его для винной стабилизации, и сделать его эффективным и экономичным. Большая заслуга принадлежит Национальному Институту агрономических исследований (ИНРА, Франция) и компании EurodiaIndustrie (Япония), которые на основе новейших достижений в области ионного обмена и мембранной технологии разработали технологию электродиализной тарtratной стабилизации вина STARS (SelectiveTArtrateRemovalSystem) [3].

Современные ионселективные мембраны представляют собой синтетический материал, заряженный отрицательно или положительно, который в процессе диализа пропускает ионы одного заряда и отталкивает ионы противоположного заряда [4]

В настоящее время для достижения полной кристаллической стабилизации наиболее эффективно, перспективно и экономически выгодно использовать электродиализ, что объясняется следующими преимуществами этого способа стабилизации по сравнению с другими технологиями:

- 100% гарантия стабилизации всех типов вин;
- минимальный расход электроэнергии (0,002 кВт/1л);
- стабилизация в потоке без выдержки;
- 100% сохранение органолептических показателей вина;
- компактность оборудования;
- отсутствие потерь вина;
- отсутствие контакта вина с кислородом, что исключает окисление вина;
- стабилизация без добавок химических препаратов в вино;
- возможность перемещения оборудования с места на место;
- исключение дополнительных filtrаций, после обработки с помощью электродиализа вино может сразу подаваться на линию розлива [5, 6].

В связи с этим целью нашей работы стало изучение действия электродиализной обработки на степень устранения катионов металлов из вина и, как следствие, на его стабильность к кристаллическим помутнениям.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследований использовали белые виноматериалы из мускатных сортов винограда. Обработку виноматериала проводили на установке электродиализа, принадлежащей ООО Винодельня «Юбилейная».

Основные компоненты химического состава виноматериала определяли по методикам действующих ГОСТов. Массовую концентрацию катионов металлов определяли методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105М» по методикам, разработанным в научном центре виноделия СКФНЦСВВ [7].

С помощью специально разработанного для электродиализа лабораторного прибора Стабилаб определяли коэффициент нестабильности вина до обработки (DIT) и проводили тестирование, подтверждающее стабильность вин после электродиализной обработки (ISTC 50).

Исследуемый виноматериал подвергали также классическим испытаниям на склонность к кристаллическим помутнениям. Известно, что классический тест состоит в выдерживании 10 мл исследуемого виноматериала при температуре минус 4°C в течение 3-4 суток или замораживании вина при температуре минус 18°C в течение 4-6 часов с последующим медленным оттаиванием вина при комнатной температуре. Если в вине при этих тестах не появляются кристаллы или признаки помутнения, то можно считать, что вино к кристаллическим помутнениям стабильно [1].

Обсуждение результатов. Алгоритм обработки вина на установке электродиализа включал 3 технологических этапа.

1. Определение процента снижения проводимости для достижения стабильности по данным Стабилаба. Тест DIT – определение процента нестабильности вина к кристаллическим помутнениям.

2. Пропускание вина через мембраны для снижения его проводимости путем устранения тартратов калия и кальция с помощью STARS (SelectiveTARtaricRemovalSystem), то есть электродиализа.

3. Контроль проводимости вина через встроенный кондуктометр для выявления его стабильности. Тест ISTC 50 (индекс стабильности к кристаллическим помутнениям) – тест на стабильность после электродиализной обработки [5].

Для проведения первого технологического этапа (теста DIT) необходимо 150 мл необработанного виноматериала. Проба вина должна иметь мутность ниже 0,75 NTU, то есть быть прозрачной. Тест для определения процента снижения проводимости длится 4 часа при температуре минус 4 °С для вин с объемной долей этилового спирта от 8,5 до 15 % и при минус 8 °С – для вин с объемной долей этилового спирта более 15%. Во время теста происходит замер электропроводности вина каждые 10 минут. Сбор информации, полученной кондуктометром, сохраняется в базе данных программного обеспечения Conductimetre, которое идет в комплекте Стабилаб.

Электропроводность – физико-химический показатель, характеризующий способность виноматериала пропускать электрический ток под воздействием электрического поля. Электропроводность виноматериала выражается в $\mu\text{S}/\text{cm}$ (μS -микро Siemens) и определяется наличием ионов водорода и ионов металлов [8]. Значение электропроводности зависит от температуры вина. Если температура повышается хотя бы на 1 °С, то величина электропроводности тоже увеличивается приблизительно на 2 % [9].

Выпадение в осадок труднорастворимых солей винной кислоты – гидротартрата калия или тетрагидрата тартрата кальция – способствует уменьшению значения электропроводности. Чтобы ускорить этот процесс, во время теста DIT вино доводится до температуры минус 4°С и затем, при постоянном перемешивании, перенасыщается тартратом кальция. При охлаждении насыщенного винным камнем вина в нем образуются зародыши кристаллизации, которые в дальнейшем выпадают в осадок.

За 4 часа измерения возможно проследить и образовать кривую спада электропроводности, представляющую собой убывающую показательную функцию ($C=e^{(a+c(t))/(1+b(t))}$) вследствие времени, истекшего с

момента перенасыщения винным камнем. Данная кривая присуща каждому типу вина.

После окончания теста DIT результаты выводятся в специальном программном обеспечении Conductimetre в виде таблицы и графика (рис 1).

В таблице представлено 5 колонок, которые последовательно представляют:

1. °C – температура вина во время каждого измерения;
2. min – время;
3. C meas. – электропроводность вина, определенная по температуре теста;
4. C conv. – электропроводность вина, конвертированная до 20°C коэффициентом конвертации;
5. C calc. – электропроводность, рассчитанная исходя из математической модели.

С правой стороны представлены следующие рассчитанные результаты:

- Initial Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) – изначальная электропроводность вина, определенная при комнатной температуре и конвертированная до 20 °C;
- Coefficient of conversion – коэффициент преобразования Электропроводность_{20°C}/Электропроводность_{4°C};
- Coefficient of correlation – коэффициент соотношения между кривыми конвертируемых электропроводностей и рассчитанными (r^2);
- Conductivity after 4h ($\mu\text{S}/\text{cm}$) – согласно рассчитанной кривой электропроводность, обобщенная до 4 часов;
- Conductivity drop after 4h – уровень нестабильности винного камня (DIT) после 4 часов;
- Infinite Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) – согласно рассчитанной кривой электропроводность, обобщенная до бесконечности;
- Rate of electro dialyse – уровень нестабильности винного камня (DIT) до бесконечности;
- Initial temperature (°C) – температура первоначального образца.



STABILAB
Amixia Technologie

DIT

к14 мускат
Wine presumed UNSTABLE

10/07/17

°C	min.	C meas.	C conv.	C calc.
-4.0	0	2054	2006	1934
-4.0	10	1898	1854	1806
-4.0	20	1884	1858	1802
-4.0	30	1877	1844	1803
-4.0	40	1872	1834	1817
-4.0	50	1866	1825	1833
-4.0	60	1863	1815	1821
-4.0	70	1862	1813	1811
-4.0	80	1858	1804	1802
-4.0	90	1855	1798	1796
-4.0	100	1852	1792	1788
-4.0	110	1849	1786	1781
-4.0	120	1846	1779	1776
-4.0	130	1843	1773	1771
-4.0	140	1841	1766	1766
-4.0	150	1839	1764	1762
-4.0	160	1837	1760	1758
-4.0	170	1835	1756	1754
-4.0	180	1833	1752	1751
-4.0	190	1831	1748	1748
-4.0	200	1830	1745	1746
-4.0	210	1828	1741	1742
-4.0	220	1827	1739	1740
-4.0	230	1825	1736	1737
-4.0	240	1824	1733	1735

Initial Conductivity ($\mu\text{S/cm}$) 2005

Coefficient of conversion 2.102

Coefficient of correlation 0.96

Conductivity after 4h ($\mu\text{S/cm}$) 1735

Conductivity drop after 4h 13.7 %

Infinite Conductivity ($\mu\text{S/cm}$) 1667

Rate of electrolyse 16.9 %

Initial temperature ($^{\circ}\text{C}$) 24.5

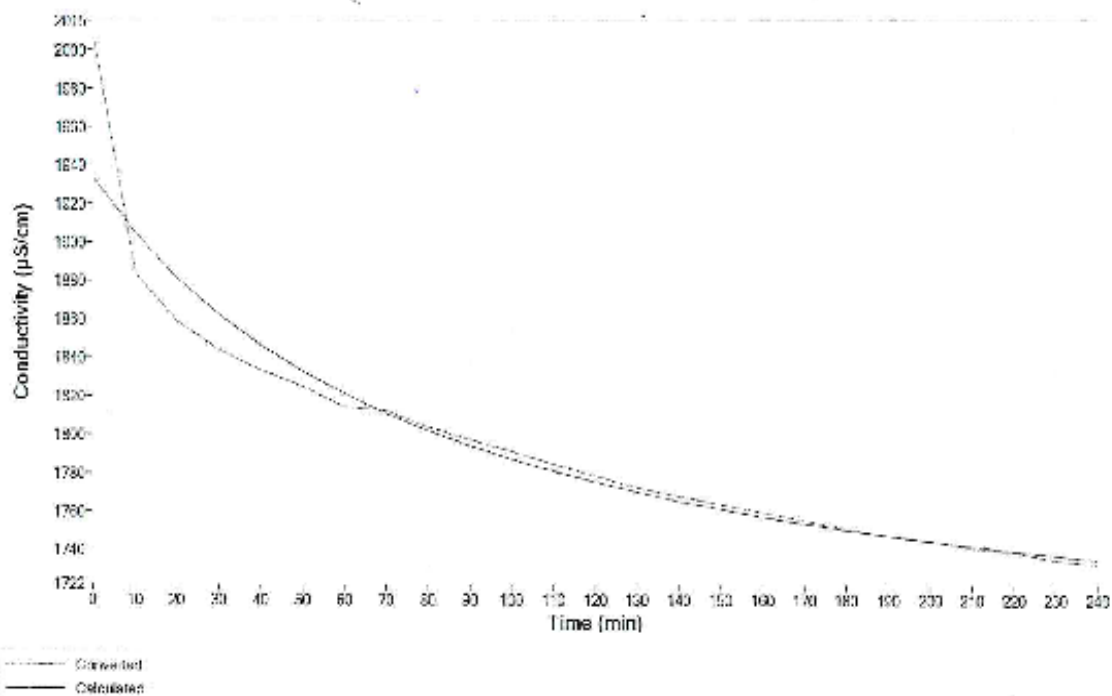


Рис. 1. Результаты анализа теста DIT для исследуемого вина

Обработка результатов теста DIT.

DIT_{∞} (Rate of electro dialyse) представляет спад электропроводности в бесконечное время. Данный показатель рассчитывается из электропроводимостей при 20°C и выражается в процентном соотношении.

$$DIT_{\infty} = \frac{C_0 - C_{\infty}}{C_0} * 100 = \text{Степень обработки}$$

Вино, имеющее $DIT_{\infty} < 5\%$, может считаться стабильным к кристаллическим помутнениям. Если значение выше, то вино считается нестабильным и требует обработки. DIT_{∞} позволяет определить заданную электропроводность для получения стабильного вина. Обработка электродиализом заключается в уменьшении электропроводности нестабильного вина методом DIT_{∞} для получения стабильного.

Для признания теста действительным при выбранной температуре необходимо проверить следующие показатели:

- коэффициент преобразования (Coefficient of conversion) должен составлять менее 2,36;
- коэффициент соотношения должен быть больше или равен 0,95;
- графическое представление электропроводности вина в зависимости от времени должно быть особенностью показательной убывающей функции.

Согласно результатам теста DIT, представленным на рис. 1, исследуемый виноматериал нестабилен к кристаллическим помутнениям. Значение DIT_{∞} для данного виноматериала составляет 16,9 %, изначальная электропроводности вина – 2005 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Так как коэффициент преобразования равен 2,103, коэффициент соотношения – 0,96 и график зависимости электропроводности от времени представляет собой показательную убывающую функцию, то анализ DIT проведен правильно.

Следовательно, для исследуемого виноматериала процент снижения электропроводности составляет 16,9 %. Для обработки вина на установке электродиализа устанавливаем округленное значение DIT_{∞} 17,0 %.

Затем следует второй технологический этап, то есть стабилизация исследуемого вина на установке электродиализа. Во время обработки вина ионы мигрируют через мембраны к электроду. Анионы – битатрат и тартрат мигрируют через анион – проницаемую мембрану к аноду. Катионы – K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} будут мигрировать к катоду через мембрану с катионной проницаемостью. Обработка вина выполняется до достижения требуемой электропроводности.

Во время обработки оператор контролирует следующие показатели:

- значение начальной электропроводности;
- значение конечной электропроводности;
- рН вина;
- силу тока;
- напряжение;
- давление вина;
- скорость обработки вина.

Данные во время обработки заносятся в таблицу.

Таблица 1 – Контролируемые параметры во время обработки вина на установке электродиализа

DIT_{∞} , %	Начальная электропроводность вина, $\mu S/cm$	Конечная электропроводность вина, $\mu S/cm$	рН вина	V, В	I, А	Давление вина
17,0	2006	1665	2,976	44,2	3,5	1,75
	2006	1663	2,976	39,9	2,8	1,80
	2005	1662	2,836	40,3	2,7	1,76
	2005	1663	2,823	44,8	2,7	1,80
	2004	1663	2,812	44,1	2,75	1,75

Начальная электропроводность вина изменяется во время обработки, так как температура вина непостоянная. Во время обработки вина на установке электродиализа рН снизилось на 5,8 %, это может быть связано с разделением ионизированных веществ под действием градиента напряжения, создаваемого в вине по обе стороны мембран (табл. 1).

После обработки виноматериал исследуют на склонность к кристаллическим помутнениям, т.е. проводят тест ISTC 50 на установке Стабилаб. Тест проводится с помощью 150 мл вина, обработанного электродиализом.

Температура теста составляет минус 4°C и длится 2 часа для белых и розовых вин и 4 часа для красных. Перед анализом в вино добавляется 75 мг битартрата калия, это позволит создать нестабильность для вин, близких к стабильности. Во время теста вводятся стеклянные шарики, которые при перемешивании ускоряют процесс кристаллизации.

Результаты теста выводятся с помощью программного обеспечения Conductimetre. Программа выводит на страницу таблицу с результатами и соответствующий график (рис. 2).

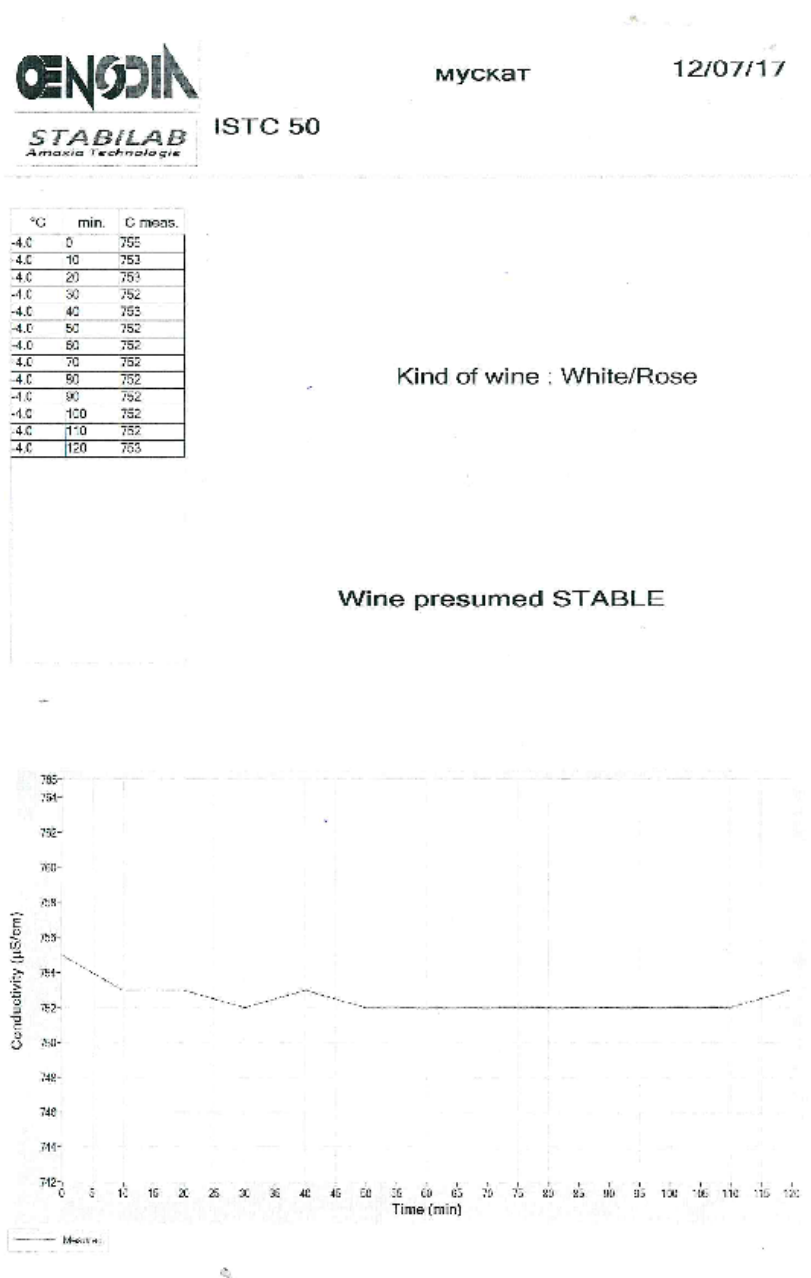


Рис. 2. Результаты анализа теста ISTC 50 для исследуемого вина

В таблице отображается: температура вина во время каждого измерения; время; электропроводность вина, определенная при температуре теста.

Нами также было изучено влияние электродиализа на содержание катионов металлов – калия, натрия, магния и кальция. Результаты определения содержания основных катионов металлов в виноматериале до и после обработки на установке электродиализа приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Содержание аммония и катионов щелочных и щелочноземельных металлов в белых мускатных винах

Компонент	До обработки электродиализом, мг/дм ³	После обработки электродиализом	Снижение массовой концентрации металлов	% снижения
Аммоний	64,53	50,62	21,39	33,1
Калий	582,6	418,9	16,37	2,8
Натрий	31,92	25,97	5,95	18,6
Магний	72,69	60,45	12,24	16,8
Кальций	71,84	52,80	19,04	26,5

Исследованиями установлено, что в наибольшей степени устранению с помощью электродиализа подвергаются катионы аммония и кальция – 33,1 и 26,5 % соответственно. Электродиализ способствует удалению 18,6-16,8% катионов натрия и магния. Меньше всего удаляется катионов калия – всего 2,8 % от имеющегося в вине количества.

Выводы. Установлено, что вина, протестированные после проведения процесса электродиализа, были стабильными к кристаллическим помутнениям, при этом массовая концентрация катионов щелочных и щелочноземельных металлов в них находились в концентрациях, указанных в табл. 2. Эти данные планируется использовать для создания банка данных с последующей разработкой диализных концентраций контролируемых показателей розливостойкости вин.

Литература

1. Валуйко, Г.Г. Стабилизация виноградных вин / Г.Г. Валуйко, В.И. Зинченко, Н.А. Мехузла. – Симферополь: Таврида, 2002. – 208 с.
2. Blackburn D., C.DiManno. New choice for tartaric stability. Practical Winemaking Januare/Februare. 2004: p. 70–74.
3. Романов, А.М. Применение электродиализа в технологии производства безалкогольных и спиртосодержащих напитков на виноградной основе / А.М. Романов, В.И. Зеленцов // Электрическая обработка биологических и пищевых продуктов. – 2007. – № 4. – С. 57-65.
4. Escudier J.-L. New physical techniques for the treatment of wine: electro dialysis. Vinidea.net-Wine internet technical journal, 2002, № 4, article 4 of 5.
5. Oenodia/ INDA Новая эпоха в стабилизации вин. Электродиализ.
6. Bach M.-P., Scholten G., Friedrich G. Tartrat stabilization with electro dialysis in comparison to the contact process. Wein-Wiss. 54(4).1999, p. 143–156.
7. Егоров, Е.А. Разработки, формирующие современный уровень развития виноделия / Е.А. Егоров, И.А. Ильина, Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева. – Краснодар, ГНУ СКЗНИИСиВ, 2011. – 193 с.
8. Панова, Э.П. Влияние низких температур на физико-химические свойства виноградного сула / Э.П. Панова, Г.Н. Кацева, В.Е. Бурда // Учёные записки Таврического Национального университета им. В.И.Вернадского. Серия «Биология, химия». – Симферополь, 2010. – Том 23 (62). №1. – С. 208-216.
9. Никитин, В.А. Методы и средства измерений, испытаний и контроля: учебное пособие / В.А. Никитин, С.В. Бойко. – 2-е изд. перераб. и доп. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 462 с.

References

1. Valujko, G.G. Stabilizacija vinogradnyh vin / G.G. Valujko, V.I. Zinchenko, N.A. Mehuzla. – Simferopol': Tavrida, 2002. – 208 s.
2. Blackburn D., C.DiManno. New choice for tartaric stability. Practical Winemaking Januare/Februare. 2004: p. 70–74.
3. Romanov, A.M. Primenenie jelektrodializa v tehnologii proizvodstva bezalkogol'nyh i spirtosoderzhashhih napitkov na vinogradnoj osnove / A.M. Romanov, V.I. Zelencov // Jelektricheskaja obrabotka biologicheskikh i pishhevyh produktov. – 2007. – № 4. – S. 57-65.
4. Escudier J.-L. New physical techniques for the treatment of wine: electro dialysis. Vinidea.net-Wine internet technical journal, 2002, № 4, article 4 of 5.
5. Oenodia/ INDA Novaja jepoha v stabilizacii vin. Jelektrodializ.
6. Bach M.-P., Scholten G., Friedrich G. Tartrat stabilization with electro dialysis in comparison to the contact process. Wein-Wiss. 54(4).1999, p. 143–156.
7. Egorov, E.A. Razrabotki, formirujushhie sovremennyj uroven' razvitija vinodelija / E.A. Egorov, I.A. Il'ina, T.I. Guguchkina, N.M. Ageeva. – Krasnodar, GNU SKZNIISiV, 2011. – 193 s.
8. Panova, Je.P. Vlijanie nizkih temperatur na fiziko-himicheskie svojstva vinogradnogo susla / Je.P. Panova, G.N. Kaceva, V.E. Burda // Uchjonye zapiski Tavricheskogo Nacional'nogo universiteta im. V.I.Vernadskogo. Serija «Biologija, himija». – Simferopol', 2010. – Tom 23 (62). №1. – S. 208-216.
9. Nikitin, V.A. Metody i sredstva izmerenij, ispytanij i kontrolja: uchebnoe posobie / V.A. Nikitin, S.V. Bojko. – 2-e izd. pererab. i dop. – Orenburg: GOU OGU, 2004. – 462 s.