

УДК 663.256

**АНАЛИЗ ПРИЧИН ПОМУТНЕНИЙ
ВИНОГРАДНЫХ ВИН,
ПРОИЗВОДИМЫХ ПРЕДПРИЯТИЯМИ
КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ**

Агеева Наталья Михайловна
д-р техн. наук, профессор
главный научный сотрудник
НЦ «Виноделие»

*Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение «Северо-Кавказский
зональный научно-исследовательский
институт садоводства и виноградарства»,
Краснодар, Россия*

Цель представленной работы – осуществить анализ помутнений винодельческой продукции, идентифицировать их причину, определить состав осадков помутневших вин. В качестве объектов исследований использовали сухие, полусухие, полусладкие белые и красные столовые вина, вина специальные и ликерные, произведенные предприятиями Краснодарского края. В работе использованы современные аналитические методы – микробиологический, спектральный, хроматомасс-спектрометрия. Состав осадка определяли с применением красителей и методики, разработанной автором. Электрокинетический потенциал осадков определяли методом электрофореза. В результате исследований установлено, что вина по-прежнему остаются неустойчивыми против коллоидных и кристаллических помутнений. Показано, что столовым винам свойственны кристаллические, коллоидные и (в меньшей степени) биологические помутнения. В составе осадков идентифицированы микроорганизмы – дикие и винные дрожжи, уксуснокислые и молочнокислые бактерии, а также белки, полисахариды, катионы металлов; в красных винах – фенольные соединения. Кроме кальциевых и калиевых катионов в кристаллических осадках обнаружены

UDC 663.256

**ANALYSIS OF CAUSES FOR
THE DIMNESS OF WINES,
PRODUCED BY THE ENTERPRISES
OF KRASNODAR REGION**

Ageeva Natalia
Dr. Sci. Tech., Professor
Chief Research Associate
of SC "Wine-making"

*Federal State Budget Scientific
Organization "North Caucasian
Regional Research Institute
of Horticulture and Viticulture",
Krasnodar, Russia*

The purpose of the work is to carry out the analysis of the dimness of wine-making production and to identify the reason of dimness and to determine the composition of sediments of the dim wines. The dry, medium dry and semisweet white and red table wines, special and liqueur wines, produced by the enterprises of Krasnodar Region are used as the subjects of study. The analytical methods – microbiological, spectral, chromatomass-spectrometry are used in the work. The composition of sediment was defined with use of colors and by means of method developed by author. The electrokinetic potential of sediments was determined by means of method of electrophoresis. In the result of study it is established that wines still remain unstable against the colloidal and crystal dimness. In is shown that crystal, colloidal and biological (less degree) dimness are characteristics of table wines. In the composition of sediments the microorganisms – wild and wine yeast, acetic and lactic acid bacteria, and also proteins, polysaccharides, the cations of metals are identified and the phenol substances are identified in the red wines. The cations of sodium, lipids, proteins and phenol substances

(в значительно меньших количествах) катионы натрия, липиды, белки и фенольные вещества, придававшие кристаллам специфическую окраску. При анализе коллоидных осадков установлено, что в последнее 10-летие соотношение между основными высокомолекулярными веществами осадков изменялось в сторону белковой фракции, особенно в специальных (ныне ликерных) винах. Увеличилось количество трудноудаляемых белков и их комплексов с полисахаридами. Впервые в составе коллоидных осадков обнаружено присутствие серы, в том числе бисульфитных производных. Отмечено, что количество помутнений в высококачественных винах в сравнении с 2002 годом уменьшилось, чего нельзя сказать о продукции массового спроса, особенно о полусладких винах.

Ключевые слова: ВИНОДЕЛЬЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ, КОЛЛОИДНЫЕ ПОМУТНЕНИЯ, СОСТАВ ОСАДКОВ, БЕЛКИ, АМИНОКИСЛОТЫ, ПОЛИСАХАРИДЫ ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ

giving the specific color to crystals are found (in considerably smaller quantities) in the crystal precipitates, besides calcium and potassium cations. It is established by means of analysis of colloidal sediments that in the last 10 years the correlation between the basic high molecular substances of sediments changed to protein fraction, especially in the special (now liqueur) wines. A quantity of difficult removed proteins and their complexes with polysaccharides are increased. For the first time the presence of sulfur, including bisulfite derivatives is discovered in the composition of colloidal sediments. It is noted that the quantity of dimness in the high-quality wines were decreased in comparison with 2002, it can't be told about production of mass demand, especially about semisweet wines.

Key words: WINE PRODUCTION, CRYSTAL, BIOLOGICAL AND COLLOIDAL DIMNESS, COMPOSITION OF SEDIMENTS, PROTEINS, AMINO ACIDS, POLYSACCHARIDES, PHENOL COMPOUNDS, CATIONS OF METALS

Введение. Стабильность винопродукции тесно связана с количественными превращениями в процессе переработки винограда, при брожении виноградного сусла и последующих технологических обработках, направленных на типизацию виной продукции и придание ей товарного вида с учетом качеств, заложенных в сорте винограда и закрепленных условиями его возделывания.

Сочетание хозяйственно ценных показателей и биологических признаков сорта с особенностями почвенно-климатических условий произрастания и применяемым агрокомплексом предопределяет достоинства и розливостойкость вина в не меньшей степени, чем технология.

В работе систематизированы данные анализа причин помутнений виноградных вин, выработанных различными предприятиями Краснодарского края за период с 2002 по 2014 гг.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований были помутневшие вина различных типов (более 2000 образцов) и их осадки. Для отделения осадков от помутневшего вина применяли центрифугирование при 3000 об./мин. в течение 15 минут. Исследование состава осадков проводили по методике автора [1]. Для проведения микробиологических исследований применяли микроскоп Олимпус (x2300).

Обсуждение результатов. Проведенные исследования показали, что отечественные вина по-прежнему характеризуются высокой склонностью к помутнениям различной природы. Сопоставляя результаты наблюдений, можно отметить некоторое снижение процента биологических помутнений в натуральных, в том числе полусухих и полусладких винах, что скорее всего объясняется успешным применением на многих предприятиях линий горячего розлива. Увеличилась доля коллоидных помутнений за счет их обратимой формы, что особенно наглядно проявилось на примере вин специальных технологий.

На наш взгляд, сложившуюся ситуацию можно объяснить рядом причин объективного (экологические и природно-климатические факторы) и субъективного порядка (введение практически нерегулируемого государством рынка, развал системы материально-технического снабжения, финансовые проблемы и т.п.) (табл. 1).

Чрезвычайные погодные условия в Краснодарском крае приводили к изменению концентрации отдельных компонентов химического состава виноградного растения, включая лозу, листья, ягоды [2], что сразу же отразилось на качестве и характере помутнений вин. Как правило, сухим сто-

ловым винам (табл. 1) наиболее присущи кристаллические помутнения калиевой и кальциевой природы.

Таблица 1 – Динамика помутнений различной природы в винах Кубани

Вина	Количество помутнений, %					
	биологических	коллоидных		кристаллических	металлических кассов	прочих
		обратимых	необратимых			
Столовые белые						
Сухие	2,8-4,6	4,6-8,0	4,2-6,6	80,0-86,2	0,6-1,8	1,2-2,6
Полусухие и полусладкие	3,6-6,6	4,0-7,4	4,8-8,0	76,6-81,0	0,6-1,8	0,8-2,0
Столовые красные						
Сухие	1,8-3,2	4,4-8,0	4,0-7,0	80,4-84,0	0,6-1,4	не более 2,4
Полусухие и полусладкие	2,4-6,0	4,4-6,8	4,8-8,2	74,4-82,0	не бо- лее 1,6	не более 2,6
Специальные (ликерные)						
Десертные	не более 0,4	9,4-11,2	6,4-9,8	74,6-79,8	0,6-1,6	0,4-2,0
Крепкие	не более 0,2	8,6-14,0	5,4-9,8	76,2-81,3	0,8-1,8	0,6-2,6

В сравнении с сухими винами в столовых полусухих и полусладких увеличивается процент нарушения розливостойкости вследствие развития микроорганизмов, преимущественно дрожжей (84-91 %) и значительно реже бактерий – уксуснокислых (1,8-4,5%) и молочнокислых (3-6 %). В составе осадков таких вин, кроме микроорганизмов, идентифицировали катионы поливалентных металлов – железа, магния, цинка, меди, кальция (особенно часто), реже – натрия и калия, а также различные высокомолекулярные соединения.

Эти результаты свидетельствуют о том, что даже биологические помутнения имеют смешанный комплексный характер, то есть клетки мик-

роорганизмов, являющиеся потенциальной причиной такого рода помутнений, взаимодействуют с компонентами вина, увлекая их в осадок с образованием крупных мицеллообразных коллоидных частиц. Поэтому масса самих микроорганизмов в осадках, как правило, составляет 76-92% в зависимости от типа вина и вида микроорганизмов (табл. 2). О сложности химического состава таких мицелл свидетельствует величина их электрокинетического потенциала, изменяющаяся в широком диапазоне – от положительного до отрицательного знака заряда частиц.

Таблица 2 – Состав осадков вин, помутневших вследствие развития микроорганизмов

Наименование вин; причина помутнений	Состав осадков, %			ζ- потенциал, мВ
	микроор- ганизмы	высокомо- лекулярные вещества	катионы металлов	
Столовые сухие				
Дрожжи винные	76,4-88,6	10,4-12,2	0,6-4,4	0 ÷ -14,6
Дрожжи пленчатые	76,0-84,2	11,8-14,6	1,0-5,6	0 ÷ -27,8
Уксуснокислые бактерии	84,4-92,6	4,8-7,6	0,3-4,2	-4,6 ÷ -36,6
Молочнокислые бактерии	76,4-88,6	6,8-14,4	1,2-4,4	+4,6 ÷ -8,2
Столовые полусухие и полусладкие				
Дрожжи винные	84,2-90,6	8,4-12,6	1,3- 4,8	+4,2 ÷ -10,6
Дрожжи пленчатые	81,4-86,0	10,8-12,2	1,4-5,6	0 ÷ -28,8
Уксуснокислые бактерии	84,2-92,0	4,2-6,2	2,6-4,8	-14,2 ÷ -34,2
Молочнокислые бактерии	78,4-86,6	4,8-12,2	2,6-5,4	0 ÷ -10,4
Смесь дрожжей	88,2-92,4	6,2-10,8	3,0-6,6	+4,4 ÷ -10,2
Смесь дрожжей и бактерий	88,6-94,0	3,6-6,2	4,6-11,3	+6,0 ÷ -4,2
Специальные и ликерные				
Смесь дрожжей	72,0-78,6	16,6-24,8	8,8-16,4	0 ÷ -18,6
Уксуснокислые бактерии	71,4-74,6	10,6-16,8	10,2-18,0	-12,8 ÷ -21,6
Молочнокислые бактерии	78,8-88,0	6,6-8,4	6,6-13,0	-4,2 ÷ -18,8
Смесь дрожжей и бактерий	72,0-76,6	14,4-21,2	3,2-8,7	+3,4 ÷ 6,4

Среди высокомолекулярных соединений, выявленных в осадках вин, инфицированных дрожжами, преобладали белки и аминокислоты, чаще всего серин, тирозин и треонин, идентифицированы также липиды (очевидно, их комплексы, для разрушения которых в экспериментах применяли детергенты), фенольные вещества и полисахариды. Такие коллоидные частицы были или нейтральны, или имели отрицательное значение ζ -потенциала, так как большую часть их массы составляли отрицательно заряженные дрожжевые клетки.

При инфицировании вин уксуснокислыми бактериями в осадках возрастала доля полисахаридов (особенно целлюлоз), что, по-видимому, связано со способностью этого вида микроорганизмов синтезировать целлюлозу из различных моно- и дисахаридов. Присутствовали также белки.

Значительно реже мы обнаруживали липиды и аминокислоты. Скорее всего, это вызвано тем, что уксуснокислые бактерии не синтезируют протеолитических ферментов и не способны трансформировать белки до аминокислот. При инфицировании вин молочнокислыми бактериями в составе осадков, кроме микроорганизмов, выявлены белки и аминокислоты, в том числе тирозин и цистеин, а также амины, липиды, меньше – полисахариды и фенольные вещества.

Наименее разнообразными по набору компонентов были осадки вин, инфицированных смесью всех исследованных видов микроорганизмов. Очевидно, это объясняется тем, что некоторые продукты жизнедеятельности одних микроорганизмов являются субстратом для развития других.

Существует и несколько иное мнение, основанное на том, что вещества, синтезируемые одними видами, взаимодействуют с продуктами жизнедеятельности других видов микроорганизмов, способствуя их взаимному растворению или образованию растворимых форм соединений [3,4]. В таких осадках (при смешанной инфицированности) преобладали белки и

липиды. Также неоднородными и многокомпонентными были осадки, образовавшиеся в винах вследствие кристаллических помутнений (табл. 3).

Таблица 3 – Химический состав кристаллических осадков вин различных типов, %

Компоненты	2002-2006 гг.		2007-2014 гг.	
	Столовые вина	Специальные вина	Столовые вина	Специальные и ликерные
Кислоты				
Винная	43,84 – 48,42	41,8 – 43,6	41,6 – 44,8	40,42 – 42,61
Яблочная	2,40 – 6,24	3,84 – 8,02	3,04 – 6,83	3,63 – 8,86
Янтарная	0 – 0,06	0 – 0,03	0 – 0,06	0 – 0,03
Молочная	0,06 – 0,14	0 – 0,08	0,04 – 0,12	0 – 0,10
Щавелевая	0 – 0,18	0,12 – 0,62	0 – 0,21	0,18 – 0,84
Катионы металлов				
Калий	23,0 – 26,8	24,20 – 28,20	23,6 – 27,4	24,6 – 28,8
Кальций	0,61 – 2,64	0,24 – 1,81	1,00 – 3,60	0,82 – 2,80
Натрий	1,64 – 4,02	1,20 – 4,06	1,12 – 2,66	1,20 – 3,84
Магний	0,82 - 1,21	0,82 - 1,40	0,68 - 1,02	0,85 - 1,34
Железо	0 – 0,36	0 – 0,61	0,4 – 0,62	0,8 – 1,34
Медь	0 – 0,32	0 – 0,34	0 – 0,26	0,2 – 0,18
Прочие соединения, в т.ч.	13,56 – 21,21	17,68 – 18,66	12,46 – 18,24	16,46 – 18,00
фенольные	6,64 – 8,24	8,64 – 10,12	7,42 – 10,18	10,60 – 12,86
фосфаты	0,6-1,2	1,1-1,6	0,8-1,6	1,3-2,0
серосодержащие	0,2-0,6	0,4-0,9	1,0-1,2	1,2-1,6

В большинстве случаев осадки представляли собой смесь гидротартрата калия, виннокислого кальция, что согласуется с другими авторами [5, 6]. Достаточно часто обнаруживали в виноградных винах такие соединения, как оксалат, тартрат – малат и сукцинат кальция.

Следует отметить, что кроме кальциевых и калиевых катионов достаточно часто, но в значительно меньших количествах идентифицировали катионы натрия, а также липиды, белки и фенольные вещества, придававшие кристаллам специфическую окраску.

Неоднократно идентифицировали наличие фосфатов и сернистых солей, причем их количество значительно увеличилось – почти в три раза в 2014 году в сравнении с 2002-2006 гг.

Весьма сложным составом отличались коллоидные осадки (табл. 4). Причина их образования хорошо изучена – это нарушение агрегативной устойчивости вин вследствие образования и выпадения в осадок комплексов биополимеров, состоящих из белков, углеводов и фенольных соединений в различных количественных соотношениях в зависимости от типа вина и сорта винограда [7, 8].

Анализируя данные табл. 4, можно отметить, что в последнее 10-летие соотношение между основными ВМС осадков изменялось в сторону белковой фракции, особенно в специальных (а в настоящее время – в ликерных) винах. В связи с этим хотелось бы отметить следующий факт.

Если при анализе сусел и вин методом гельхроматографии в 1990-2000 гг. количество белков с молекулярной массой более 47000 составляло 7,8-9,7 %, то в 2002-2014 гг. – уже 13-16 %. А ведь именно эти белковые фракции наиболее трудно удаляются сорбентами и являются основной причиной коллоидных помутнений.

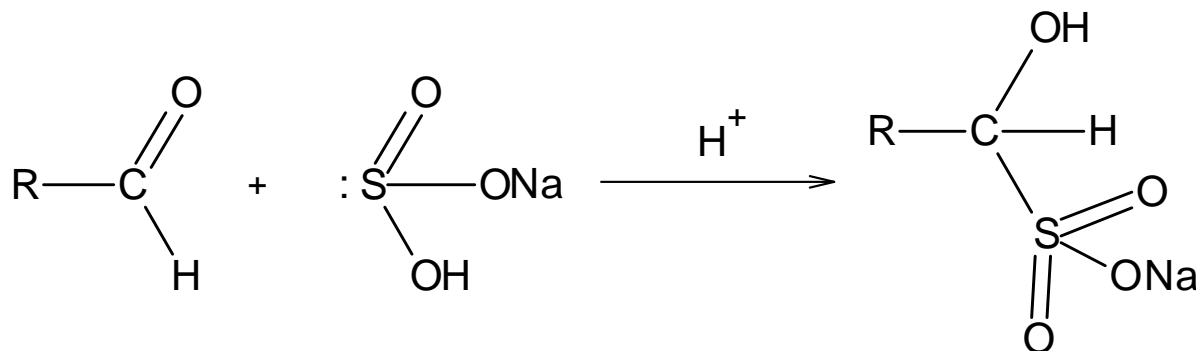
Серьезную опасность для качества вин всегда представляли так называемые стрессовые ситуации, которые наиболее часто повторялись в последние 10 лет: это сильные заморозки, значительные (до 30°C) суточные перепады зимних температур, ранние осенние и поздние весенние заморозки, наводнения, подтопления и засухи, эпифитотии заболеваний. Именно в такие периоды времени мы наблюдали существенные изменения в составе дестабилизирующих компонентов вин, снижение их устойчивости к помутнениям.

Впервые в составе коллоидных осадков обнаружено присутствие серы, при этом количество идентифицированных сернистых производных в 2012-2013 гг. возросло в три раза в сравнении с 2002 годом.

Таблица 4 – Состав коллоидных осадков вин различных типов, %

Наименование вина	Белки	Полисахариды	Фенольные вещества	Прочие идентифицированные компоненты осадков
1991-2001 гг.				
Столовое белое	14,8 – 24,6	70,8 – 86,4	0,4 – 1,3	липиды, фосфаты, Ca, Fe
Рислинг Тамани	14,9 – 24,6	70,3 – 84,4	0,2 – 0,6	липиды, Ca, Na
Ркацителли Тамани	16,8 – 24,6	71,4 – 79,6	0,2 – 0,6	липиды, Ca, Na
Каберне Тамани	12,8 – 19,6	69,0 – 74,2	6,6 – 10,4	Ca, Si, фосфаты
Столовое полусухое белое	14,6 – 24,4	68,6 – 79,2	0,8 – 3,4	Ca, Si, фосфаты, Fe
Столовое полусладкое белое	14,6 – 18,4	73,6 – 80,4	1,6 – 4,4	Ca, Na, Si, фосфаты
Столовое розовое	19,4 – 29,7	66,4 – 74,6	3,8 – 6,2	Ca, Si, SO ₄ ²⁻ , Fe
Анапа крепкое	24,9 – 28,7	50,2 – 58,6	14,4 – 21,6	Ca, Si, SO ₄ ²⁻ , Fe
Портвейн 15	19,2 – 27,4	48,1 – 56,4	18,0 – 24,3	Ca, Fe, фосфаты
Улыбка	18,7 – 24,4	49,8 – 58,3	16,4 – 21,6	Ca, Fe, Si, фосфаты
Кагор	14,8 – 18,2	48,6 – 61,3	18,2 – 28,8	Ca, Fe, Si
2001-2014 гг.				
Столовое белое	16,8 – 24,6	75,2 – 80,0	0,4 – 1,2	липиды, фосфаты, Ca, Na
Совиньон	12,4 – 21,2	78,4 – 84,6	0,2 – 0,8	липиды, Ca, SO ₄ ²⁻
Шардоне	14,6 – 21,8	76,4 – 84,4	0,2 – 0,6	липиды, Ca, Mg
Каберне-Совиньон	14,6 – 18,2	70,0 – 76,4	4,6 – 8,8	Ca, Si, фосфаты, фенольные и сернистые соединения
Мерло	18,4 – 21,6	70,8 – 77,2	1,1 – 3,6	липиды, фосфаты, Ca, Si, сера
Столовое полусладкое белое	18,8 – 24,6	70,2 – 79,7	1,6 – 4,8	липиды, фосфаты, Cu, сульфаты, сера
Столовое розовое	16,4 – 19,7	74,2 – 80,1	2,6 – 4,9	липиды, Si, Fe, Ca, Na, сера
Кагор столовое	21,2 – 28,8	46,4 – 51,8	16,2 – 24,4	фосфаты, Ca, Fe, фенольные и сернистые соединения
Мускат (специальное вино)	21,8 – 30,2	44,6 – 58,2	16,8 – 24,8	липиды, фосфаты, Ca, Fe
Улыбка	16,7 – 24,4	46,2 – 59,8	16,6 – 24,6	Ca, Si, фосфаты
Кагор (ликерное)	16,4 – 21,6	50,4 – 64,7	21,4 – 28,6	Ca, Fe, Si, фенольные и сернистые соединения

Полученные данные позволяют предположить, что при наличии в вине SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-} и pH среды не более 3,6 возможны следующие перегруппировки, приводящие к образованию Na-бисульфитного производного – малорастворимых кристаллов серо-белого цвета:



В течение всего периода наблюдений продолжительность устойчивости столовых сухих вин к коллоидным помутнениям составляла 3 - 6 месяцев, ликерных и специальных – от 1,5 до 6 месяцев. Многие образцы ликерных и специальных вин не выдерживали даже тестов, особенно к обратимым коллоидным помутнениям, и нуждались в дополнительных технологических обработках.

Заключение. Таким образом, несмотря на модернизацию технологического оборудования, применение современных вспомогательных материалов и фильтрующих средств, проблема придания винам гарантированной устойчивости против помутнений остается актуальной. Между тем, следует отметить, что в целом количество помутнений в высококачественных винах в сравнении с 2002 годом уменьшилось, чего нельзя сказать о продукции массового спроса, особенно о полусладких винах.

Литература

1. Агеева, Н.М. Стабилизация виноградных вин. Теоретические аспекты и практические рекомендации / Н.М. Агеева.– Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. – 14,65 п.л.
2. Агеева, Н.М. Влияние погодных условий на химический состав и качество вина / Н.М.Агеева // Виноделие и виноградарство, №2.– 2007. – С. 18-22.

3. Павленко, Н.М. Разработка новых методов стабилизации и контроля вин: Автореф.дис. д-ра техн. наук. – Ялта, 1981. – 64 с.
4. Lafon – Lafourcade S. De la fermentescibilite malolactique des vins interaction levires – bacteries // Connais. vidne et vin.– 1973, 7, № 3.– P. 203-207.
5. Кишковский, З.Н. Кристаллические помутнения вин и их предупреждение / З.Н. Кишковский, А.Е. Линецкая // Виноград и вино России.– 2000.– № 2.– С. 30-33.
6. Trogus H. Weinstein stabilisieren // Dtsch. Weinbau.– 1993– № 7.– S. 20-23.
7. Гержикова, В.Г. Битехнологические основы повышения качества столовых и шампанских виноматериалов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Ялта, 1997. – 47 с.
8. Ежов, В.Н. Методические аспекты исследования высокомолекулярных соединений вин / В.Н. Ежов, А.Г. Манрикий // Виноделие и виноградарство СССР.– 1985.– № 2.– С. 56-57.

References

1. Ageeva, N.M. Stabilizatsiya vinogradnyh vin. Teoreticheskie aspekty i prakticheskie rekomendatsii / N.M. Ageeva.– Krasnodar: Prosvetshenie-Yug, 2007. – 14,65.– p. 1.
2. Ageeva, N.M. Vliyaniye pogodnyh usloviy na himicheskiy sostav i kachestvo vi-na / N.M.Ageeva // Vinodelie i vinogradarstvo, №2.– 2007. – S. 18-22.
3. Pavlenko, N.M. Razrabotka novykh metodov stabilizatsii i kontrolya vin: Avtoref.dis. d-ra tehn. nauk. – Yalta, 1981. – 64 s.
4. Lafon-Lafourcade S. De la fermentescibilite malolactique des vins interaction levires – bacteries // Connais. vidne et vin.– 1973, 7, № 3.– R. 203-207.
5. Kishkovskiy, Z.N. Kristallicheskie pomutneniya vin i ih preduprezhdenie / Z.N. Kishkovskiy, A.E. Linetskaya // Vinograd i vino Rossii.– 2000.– № 2.– S. 30-33.
6. Trogus H. Weinstein stabilisieren // Dtsch. Weinbau.– 1993– № 7.– S. 20-23.
7. Gerzhikova, V.G. Bitehnologicheskie osnovy povysheniya kachestva stolovyh i shampanskikh vinomaterialov: Avtoref. dis. ... d-ra tehn. nauk. – Yalta, 1997. – 47 s.
8. Ezhov, V.N. Metodicheskie aspekty issledovaniya vysokomolekulyarnykh soedineniy vin / V.N. Ezhov, A.G. Manrikiyan // Vinodelie i vinogradarstvo SSSR.– 1985.– № 2.– S. 56-57.