УДК 663.25:543.55

ВЛИЯНИЕ СОРТА ВИНОГРАДА И ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВИНА НА КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ВИНОМАТЕРИАЛА

Шелудько Ольга Николаевна
канд. хим. наук, доцент
ст. научный сотрудник
НЦ «Виноделие»

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

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

Стрижов Николай Константинович
д-р хим. наук, профессор

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

Целью данной работы было изучить изменение вида кривых титрования образцов при получении из определенного сорта винограда сусла и виноматериала, в зависимости от технологии производства, и сравнить полученные результаты с результатами анализа методом капиллярного электрофореза и ионного обмена. Нами разработана установка для автоматического непрерывного титрования и составлена методика, позволяющая снять кривую титрования продукта, провести математическую обработку кривой титрования и получить информацию о содержании суммы титруемых кислот. Такие кривые титрования косвенно несут информацию об общей доле катионов металлов и соотношении между различными

UDC 663.25:543.55

INFLUENCE OF GRAPES VARIETIES AND TECHNOLOGICAL FEATURES OF WINE PRODUCTION ON TITRATION CURVES OF WINE MATERIAL'S SPECIMENS

Shelud'ko Olga
Cand. Chemic. Sci., Docent
Senior Research Associate
of SC «Wine-making»

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

Federal State Budgetary Scientific Institution “North Caucasian Regional Research Institute of Horticulture and Viticulture”, Krasnodar, Russia

Strizhov Nikolay
Dr. Chemic. Sci., Professor

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

The aim of this work was to study the changing type of titration curves of samples when receiving from a specific grapes varieties and wine mash depending on the production technology, and to compare these results with the results of the analysis by method of capillary electrophoresis and ion exchange method. We have developed the apparatus for automatic titration and structured a technique for quickly receiving and mathematic processing of product titration curves and to obtain the information about the content of sum of titrate acids. Such titration curves indirectly present the information on the overall proportion of metals cations and the ratio between various acids. The research objects

кислотами. Объектами исследований служили сусло и виноматериалы из винограда красных технических сортов, произрастающих в центральной зоне Краснодарского края, – Мерло, Курчанский и Владимир. Из опытных сортов винограда в цехе микровиноделия СКЗНИИСиВ было получено сусло по единой технологической схеме, исключающей влияние на оценку качества сорта. Проведено сравнение экспериментальных кривых титрования сусла из исходного винограда и полученного вина. Показано, что содержание титруемых кислот в виноматериалах выше, чем в исходном материале, и увеличивается со временем выдержки виноматериала на дрожжевом осадке. Установлено, что яблочно-молочное брожение приводит к снижению титруемой кислотности. По кривым титрования найдено содержание солевой части органических кислот в анализируемых образцах. Результаты анализа более сопоставлены с данными капиллярного электрофореза и показали высокую информативность результатов математической обработки опытных данных. Полученные в исследовании результаты позволяют прогнозировать конечный результат по анализу виноградного сока.

Ключевые слова: НОВЫЕ КРАСНЫЕ СОРТА ВИНОГРАДА, СУХИЕ ВИНОМАТЕРИАЛЫ, ЯБЛОЧНО-МОЛОЧНОЕ БРОЖЕНИЕ, ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ

are the wine materials and the worth from red grapes varieties, growing in the central zone of Krasnodar Region – Merlot, Kurchanskiy and Vladimir. In the micro vine-making shop of NCRRIH&V from experienced grapes varieties the mash have been received using the same technological scheme, excluding its the impact on the assessment of the varieties quality. The comparison of the experimental titration curves of mash from the initial grapes and received wines is carried out. It is shown that the content of titrate acids in the wine raw is higher than their content in the original material, and it increases in time when wine row is on the yeast sediment. It is established that malic-lactic acetic fermentation decreases in titrate able acidity. The salt part of the organic acids in the analyzed samples is found by titration curves. The results of the analysis were compared with data of capillary electrophoresis and they showed the high informatively of mathematical processing of the pilot data results. The results received in the research allow us to predict the final result of the analysis of grapes juice.

Key words: NEW RED GRAPES VARIETIES, DRY WINE MATERIALS, MALIC-LACTIC FERMENTATION, TOTAL ACIDITY

Введение. В настоящее время классические сорта винограда достаточно хорошо изучены, и для получения качественных вин разработаны технологические схемы, учитывающие сортовые особенности. Однако сортимент технических сортов винограда, особенно красных, достаточно ограничен [1]. Для его пополнения селекционеры создают новые перспективные сорта, которые имеют свои особенности. Данные сорта требуют глубокого изучения, в частности поведения органических кислот и изме-

нения концентраций катионов щелочных, щелочноземельных металлов в процессе брожения и на стадии формирования вина, для создания оптимальной технологии, позволяющей максимально раскрыть потенциал сорта и получить высококачественные вина с гармоничным вкусом, которые будут оценены и востребованы потребителями [2].

Нами разработана установка для автоматического непрерывного титрования и составлена методика, позволяющая оперативно снять кривую титрования продукта, провести математическую обработку кривой титрования и получить информацию о содержании суммы титруемых кислот [3, 4]. Такие кривые титрования косвенно несут информацию об общей доле катионов щелочных и щелочноземельных металлов (зольности) и соотношении между различными кислотами.

Целью данной работы было изучить изменение вида кривых титрования образцов при получении из определенного сорта винограда сусла и виноматериала, в зависимости от технологии производства, и сравнить полученные результаты с результатами анализа методом капиллярного электрофореза и ионного обмена.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований служили сусло и виноматериалы из винограда красных технических сортов, произрастающих в центральной зоне Краснодарского края: Мерло (классический сорт), Курчанский (Мускат кубанский×Саперави северный, сорт селекции СКЗНИИСиВ, передан в Госсортоиспытание) и Владимир (Мицар×Саперави северный, сорт селекции СКЗНИИСиВ, передан в Госсортоиспытание). Из опытных сортов винограда в цехе микровиноделия СКЗНИИСиВ было получено сусло по единой технологической схеме, исключающей влияние на оценку качества сорта. В свежеприготовленном сусле без мацерации и до момента забраживания определяли титруемую кислотность (ГОСТ 32114), содержание винной, яблочной, янтарной, лимонной, молочной кислот (ГОСТ Р 52841), катионов аммония, калия, маг-

ния, натрия, кальция методом капиллярного электрофореза [5] и записывали кривые титрования, полученные электрохимическим методом [6] с последующей математической обработкой кривых. Массовую концентрацию титруемых кислот, в пересчете на винную кислоту, находили по формуле:

$$m=c\cdot(V/v+1)\cdot M\cdot f,$$

где c – содержание кислот в ячейке;

M – молярная масса винной кислоты (150,088 г/моль);

f – фактор эквивалентности (1/2);

V – объем хлористого калия в ячейке, см^3;

v – объем анализируемой пробы, помещенной в ячейку, см^3.

Общую сумму кислот находили с применением ионообменной хроматографии следующим образом: 1 см^3 анализируемого образца (сусла, виноматериала) помещали в ионообменную колонку, заполненную катионитом марки КУ-2 в ***H***-форме, и промывали 50 см^3 дистиллированной воды. Элюент собирали в стаканчик для титрования. В полученный раствор добавляли 3,73 г KCl и перемешивали до полного растворения соли. В стаканчик помещали индикаторные и генераторные электроды и при перемешивании проводили титрование током 10мА. При этом время титрования образцов, пропущенных через ионообменную колонку, увеличивалось по сравнению со временем титрования исходного образца.

Содержание NH_4^+, Na^+, K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} дополнительно контролировали с помощью ионоселективных электродов с применением многоканального иономера. Для этого в разбавленной в 50 раз пробе последовательно определяли содержание ионов NH_4^+, Na^+, K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}. При таком разбавлении влияние ионной силы несущественно на показания приборов, и, как показал расчет, влияние изученных катионов в растворе практически не сказывается на селективности растворов (проверено экспериментально методом добавок стандарта). Далее виноград перерабатывали по двум схемам.

Первая схема. Из винограда готовили столовые сухие красные виноматериалы брожением сусла на мезге с применением штамма сухих дрожжей ZYMAFLOREF15 производства ООО «Лафорд» в дозировке, рекомендуемой производителем. Сброженный виноматериал выдерживали на дрожжевом осадке в течение 20 суток. Затем проводили снятие виноматериала с осадка и хранение в течение 4 месяцев.На всех стадиях получения виноматериалов в исследуемых пробах определяли показатели, аналогичные контролируемым показателям в сусле.

Вторая схема. Виноград сбраживали аналогичным первой схеме способом. Затем после окончания спиртового брожения проводили яблочно-молочное брожение. В готовом виноматериале определяли те же показатели, что и в продуктах по первой схеме.

Все измерения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.14) и с оценкой показателей прецизионности. Математическую обработку экспериментальных данных кривых титрования проб продуктов проводили в автоматическом режиме с помощью ПК в математическом пакете – «Mathcad-15».

В работе приняты следующие условные обозначения: ***a*** – виноградное сусло; ***b*** – виноматериал сразу после полного сбраживания сахаров (молодой виноматериал); ***v*** – виноматериал, выдержанный на дрожжевых осадках в течение 20 суток, и после хранения в течение 4 месяцев (виноматериал после хранения); ***g*** – виноматериал, в котором проводили яблочно-молочное брожение (виноматериал после ЯМБ).

Обсуждение результатов. Результаты сравнения экспериментальных данных сусла и виноматериалов, приготовленных из винограда сорта Мерло, показали, что время, идущее на титрование проб, увеличивалось в следующем ряду: *a* (сусло) <b (молодой виноматериал) <v (виноматериал после хранения) (рис. 1).

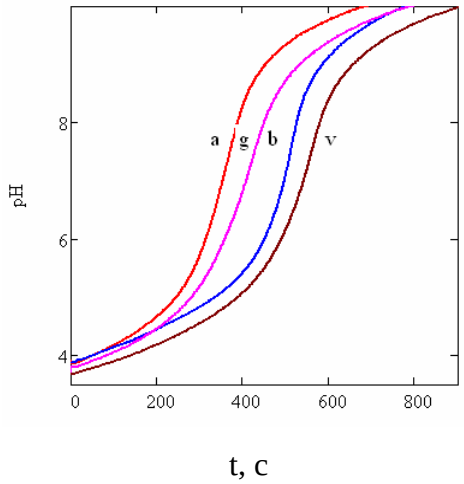


Рис. 1. Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Мерло: a – сусло; b – молодой виноматериал; v – виноматериал после хранения; g – виноматериал после ЯМБ

Так как содержание титруемых кислот прямо пропорционально времени, пошедшего на титрование пробы, то массовые концентрации титруемых кислот возрастали в ряду *a* (сусло) <b (молодой виноматериал) <v (виноматериал после хранения) (рис. 1, кривые *a, b, v*) и в пересчете на винную кислоту были соответственно равны 3,8; 5,0 и 5,3 г/дм^3.

Проведение яблочно-молочного брожения приводило к значительному снижению времени, пошедшего на титрование пробы, и, следовательно, – к значительному снижению содержания титруемых кислот – до 4,1 г/дм^3 (рис. 1, кривая g), так как из двух эквивалентов яблочной кислоты образовывался один эквивалент молочной.

Отмечено, что обнаруженная тенденция изменения титруемой кислотности в технологической цепочке – увеличение содержания титруемых кислот в ряду *a* (сусло) <*b* (молодой виноматериал) <*v* (виноматериал после хранения) наблюдалась и для сорта винограда Курчанский (рис. 2).

Массовые концентрации титруемых кислот в пересчете на винную были соответственно равны 3,6; 5,8 и 6,9 г/дм^3. В выдержанном виноматериале из сорта винограда Владимир содержание титруемых кислот было выше, чем в молодом виноматериале, и равнялось 7,9 г/дм^3 против 4,9 г/дм^3 (рис. 3).

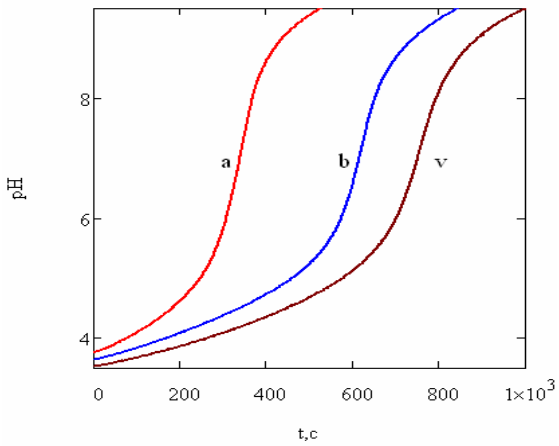


Рис. 2. Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Курчанский: a – сусло; b – молодой виноматериал; v – виноматериал после хранения

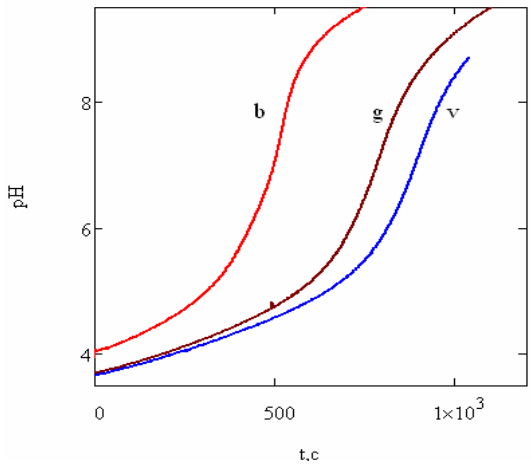


Рис. 3. Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Владимир: b – молодой виноматериал; v – виноматериал после хранения, g – виноматериал после ЯМБ

Проведение биологического кислотопонижения (ЯМБ) привело к снижению титруемых кислот в виноматериале, приготовленном из нового сорта винограда Владимир, до 7,1 г/дм^3. В результате изучения новых сортов винограда было установлено, что титруемая кислотность выдержанных виноматериалов имела более высокие концентрации по сравнению с контролем – Мерло.

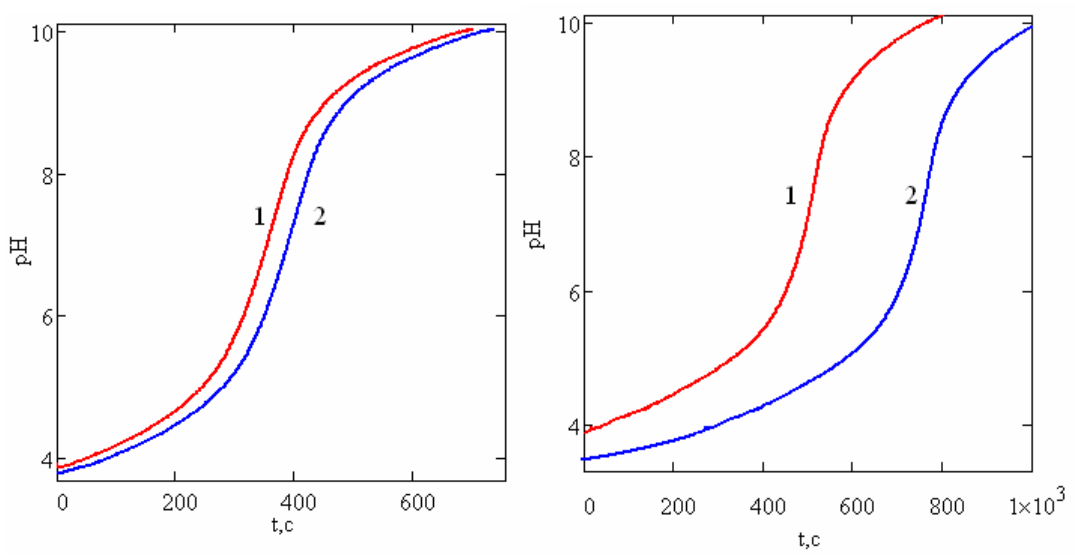
Анализ органических кислот и катионов металлов показал, что особенностью сортов винограда Курчанский и Владимир оказалось необычное

соотношение винной и яблочной кислот в выдержанных виноматериалах. Содержание яблочной кислоты превышало содержание винной в 1,7 раза в виноматериале, приготовленном из винограда сорта Курчанский, и в 2,6 раза – из сорта Владимир, и составило соответственно 3,1 г/дм^3 и 4,6 г/дм^3. Такие высокие массовые концентрации яблочной кислоты будут отрицательно влиять на органолептическую оценку вин, придавая им резкий вкус. Следовательно, для получения качественных вин из данных сортов винограда необходимо использовать такие технологические приемы, как биологическое кислотопонижение, а также варьирование времени контакта сусла и (или) виноматериала с мезгой и дрожжевыми осадками, с одновременным контролем содержания органических кислот.

Для оценки точности методов измерений нами по кривым электрохимического титрования (эхт) изученных сусел и виноматериалов были найдены концентрации титруемых кислот ($\Sigma Ac_{т.эхт}$) и их солевой части ($\Sigma Kt_{эхт}$) в моль-экв./дм^3, методом капиллярного электрофореза находили сумму кислот (ΣAc) и сумму катионов (ΣKt), а их разность, ввиду особенностей проведения капиллярного электрофореза (ΣAc-ΣKt), принимали за титруемую кислотность, с помощью ионоселективных электродов находили катионы металлов следующим образом.

Предварительными опытами было установлено, что максимальная чувствительность ионоселективных электродов обнаруживалась при разбавлении пробы виноматериала (сусла) в 50 раз. Определение концентрации катионов калия, кальция, магния и натрия проводили в пробе, разбавленной в 50 раз, последовательно измеряя концентрацию катионов K^+ – ионоселективным электродом, Na^+-ионоселективным электродом, Mg^{++}-ионоселективным электродом, Ca^{++}-ионоселективным электродом. Сумму катионов ($\Sigma Kt_{сел)}$ находили по четырем катионам с учетом разбавления пробы. Для нахождения суммы катионов, с помощью математической обработки кривой титрования, пробу оттитровали дважды. Первое титрова-

ние проводили после обычной пробоподготовки, второе – в пробе, пропущенной через ионообменную колонку. При этом время, пошедшее на титрование, увеличивалось. Кривые титрования проб показаны на рис. 4.



ab

Рис. 4. Кривые титрования образцов, полученных из сорта винограда: 1 – исходный образец; 2 – образец, пропущенный через ионообменную колонку

По разности значений кислотности, найденных в исследуемых образцах после их пропускания через ионообменную колонку и до, находили сумму катионов ионообменным способом ($\Sigma Kt_{ионн.обм.}$). Данные параметры представлены в табл. 1-3.

Таблица 1 – Оценка точности методов измерений для сорта Мерло

с, моль-экв/дм^3	**a**	**b**	**v**	**g**	**Метод анализа**
ΣAc	0,064	0,069	0,079	0,055	электрофорез
ΣKt	0,036	0,037	0,038	0,038	электрофорез
ΣAc-ΣKt	0,028	0,031	0,041	0,017	электрофорез
$\Sigma Ac_{эхт}$	0,037	0,053	0,057	0,042	эхт
$\Sigma Kt_{эхт}$	0,0041	0,027	0,029	0,024	эхт
$(\Sigma Ac+ \Sigma Kt)_{эхт}$	0,041	0,080	0,086	0,067	эхт
$\Sigma Kt_{ионн.обм.}$	0,0039	0,027	0,028	0,025	ионный обмен
$\Sigma Kt_{сел}$	0,0039	0,028	0,026	0,024	ионоселективный электрод

Таблица 2 – Оценка точности методов измерений для сорта Курчанский

с, моль-экв/дм^3	**a**	**b**	**v**	**Метод анализа**
ΣAc	0,076	0,089	0,102	электрофорез
ΣKt	0,031	0,038	0,039	электрофорез
ΣAc-ΣKt	0,044	0,051	0,063	электрофорез
$ΣAc_{эхт}$	0,035	0,064	0,078	эхт
$ΣKt_{эхт}$	0,014	0,012	$9{,}518·10^{-3}$	эхт
$(ΣAc+ ΣKt)_{эхт}$	0.049	0.077	0,088	эхт
$ΣKt_{ионн.обм.}$	0,017	0,011	0,0105	ионный обмен
$ΣKt_{сел}$	0,015	0,013	0,0096	ионоселективный электрод

Таблица 3 – Оценка точности методов измерений для сорта Владимир

с, моль-экв/дм^3	**b**	**v**	**g**	**Метод анализа**
ΣAc	0,083	0,145	0,126	электрофорез
ΣKt	0,07	0,066	0,076	электрофорез
ΣAc-ΣKt	0,013	0,079	0,05	электрофорез
$ΣAc_{эхт}$	0,052	0,092	0,082	эхт
$ΣKt_{эхт}$	0,064	0,067	0,075	эхт
$(ΣAc+ ΣKt)_{эхт}$	0,116	0,159	0,157	эхт
$ΣKt_{ионн.обм.}$	0,067	0,068	0,075	ионный обмен
$ΣKt_{сел}$	0,065	0,068	0,076	ионоселективный электрод

Как видно из расчетных данных (табл. 1-3), расхождения результатов анализа, полученных по исследуемым методикам и методике сравнения (капиллярный электрофорез), достаточно небольшие. Максимальное расхождение не превышает 3%, что говорит о высокой информативности результатов математической обработки кривых электрохимического титрования изученных образцов сусел и виноматериалов и оптимально подобранном режиме определения содержания катионов металлов с помощью ионоселективных электродов.

Выводы. В работе показано, что содержание титруемых кислот в виноматериале выше, чем в исходном сырье, и увеличивается со временем выдержки виноматериала на дрожжевом осадке. Яблочно-молочное брожение приводит к снижению титруемой кислотности. По кривым титрования найдены содержания солевых частей органических кислот в анализируемых образцах.

Результаты анализа сопоставлены с данными капиллярного электрофореза и показали высокую информативность результатов математической обработки опытных данных. Полученные результаты позволяют рекомендовать новые экспрессные методы определения солевой части органических кислот в продуктах виноделия.

Литература

1. Печеная, Л.Т. Современные тенденции, проблемы и перспективы развития винодельческой промышленности России / Л.Т. Печеная, Д.Н. Феоктистов // Виноградарство и виноделие.– 2013.– № 4.– С. 4-5.

2. Алейникова, Г.Ю. Влияние агротехнических приемов на качество сусла из интродуцированных на Кубань итальянских клонов / Г.Ю. Алейникова, Т.И. Гугучкина, А.В. Прах, М.А. Грюнер, Б.В. Чигрик, А.В. Кретов // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2011. – № 1. – С. 23-25.

3. Шелудько, О.Н. Оценка информативности вида кривых потенциометрического титрования сусла и виноматериала / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.И. Гугучкина, А.А. Красильников // Виноделие и виноградарство. 2013.– № 3. – С. 14-18.

4. Шелудько, О.Н. Совершенствование электрохимического метода определения титруемых кислот в винах, соках и безалкогольных напитках / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Аналитика и контроль.– 2014.– Т.18.– № 1.– С. 58-65.

5. Якуба, Ю.Ф. Применение капиллярного электрофореза для определения катионов в винах специальных технологий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2006.– Т.72.– №4.– С. 11-15.

6. Шелудько, О.Н. Информативность вида кривых потенциометрического титрования вина // Научные труды ГНУ СКЗНИИСиВ.– 2013. – Т. 4.– С. 149-153.

References

1. Pechenaja, L.T. Sovremennye tendencii, problemy i perspektivy razvitija vinodel'cheskoj promyshlennosti Rossii / L.T. Pechenaja, D.N. Feoktistov // Vinogradarstvo i vinodelie.– 2013.– № 4.– S. 4-5.

2. Alejnikova, G.Ju. Vlijanie agrotehnicheskih priemov na kachestvo susla iz introducirovannyh na Kuban' ital'janskih klonov / G.Ju. Alejnikova, T.I. Guguchkina, A.V. Prah, M.A. Grjuner, B.V. Chigrik, A.V. Kretov // Magarach. Vinogradarstvo i vinodelie. – 2011. – № 1. – S. 23-25.

3. Shelud'ko, O.N. Ocenka informativnosti vida krivyh potenciometricheskogo titrovanija susla i vinomateriala / O.N. Shelud'ko, N.K. Strizhov, T.I. Guguchkina, A.A. Krasil'nikov // Vinodelie i vinogradarstvo. 2013.– № 3. – S. 14-18.

4. Shelud'ko, O.N. Sovershenstvovanie jelektrohimicheskogo metoda opredelenija titruemyh kislot v vinah, sokah i bezalkogol'nyh napitkah / O.N. Shelud'ko, N.K. Strizhov, T.V. Guzik // Analitika i kontrol'.– 2014. T.18.– № 1. S. 58-65.

5. Jakuba, Ju.F. Primenenie kapilljarnogo jelektroforeza dlja opredelenija kationov v vinah special'nyh tehnologij // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov.– 2006.– T.72.– №4.– S. 11-15.

6. Shelud'ko, O.N. Informativnost' vida krivyh potenciometricheskogo titrovanija vina // Nauchnye trudy GNU SKZNIISiV.– 2013. – T. 4.– S. 149-153.