

УДК 663.25:543.55

**ВЛИЯНИЕ СОРТА ВИНОГРАДА И
ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ВИНА НА ХОД
КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ**

Шелудько Ольга Николаевна,
канд.хим.наук, доцент, с.н.с.

Гугучкина Татьяна Ивановна,
д-р с.-х. наук, профессор,
зав. нц «Виноделие»

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

Н.К. Стрижов,
д-р хим. наук, профессор
*ФГБОУ ВПО «Кубанский
государственный технологический
университет»,
Краснодар, Россия*

Проведено сравнение экспериментальных кривых титрования сула из исходного винограда и полученного вина. Показано, что содержания титруемых кислот в виноматериалах выше, чем в исходном материале и увеличивается со временем выдержки виноматериала на дрожжевом осадке. Яблочно-молочное брожение приводит к снижению титруемой кислотности. По кривым титрования найдено содержание солевой части органических кислот в анализируемых образцах. Результаты анализа сопоставлены с данными капиллярного электрофореза и показали высокую информативность результатов математической обработки опытных данных. Полученные результаты позволяют прогнозировать конечный результат по анализу виноградного сока
Ключевые слова:

**НОВЫЕ КРАСНЫЕ СОРТА ВИНОГРАДА
СЕЛЕКЦИИ ФГБНУ СКЗНИИСИВ
КУРЧАНСКИЙ, ВЛАДИМИР, СУХИЕ**

UDC 663.25:543.55

**INFLUENCE GRAPE VARIETIES
AND WINE PRODUCTION
TECHNOLOGY FEATURES
PROGRESS ON TITATION CURVE**

Shelud'ko Olga Nikolaevna,
kand.him.nauk, Associate Professor,
Senior Senior Researcher

Guguchkina Tatiana Ivanovna,
Dr.Sci.Agr, Professor, Head of the
research center "Winery"
*Federal State Scientific Institution "North-
Caucasian Zonal Research Institute of
Horticulture and Viticulture", Krasnodar,
Russia*

N.K. Strishov
Dr. chem. Sciences, Professor
VPO "Kuban State University of
Technology"
Krasnodar, Russia

A comparison of the experimental titration curves of the original wort of grapes and the resulting wines. It is shown that the content of titratable acids in wine materials is higher than in the starting material increases with time and exposure to raw wine lees. Malolactic fermentation reduces the titratable acidity. By titration curves found the salt content of the organic acids in the sample. The analysis results are compared with data of capillary electrophoresis and showed highly informative results of mathematical processing of experimental data. The results allow to predict the final result of the analysis of grape juice

Keywords: NEW RED GRAPES
SELECTION FGBNU SKZNIISIV
KURCHANSKY, VLADIMIR, DRY
WINE MATERIALS, MALOLACTIC
FERMENTATION, TOTAL ACIDITY

ВИНОМАТЕРИАЛЫ, ЯБЛОЧНО-МОЛОЧНОЕ БРОЖЕНИЕ, ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ

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 винограда, которые имеют свои сортовые особенности. Данные сорта требуют глубокого изучения, в частности, поведения органических кислот и изменения 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 ФГБНУ СКЗНИИСиВ передан в Госсортоиспытание) и Владимир (Мицар×Саперави северный, сорт селекции ФГБНУ СКЗНИИСиВ передан в Госсортоиспытание).

Из опытных сортов винограда в цехе микровиноделия ФГБНУ СКЗНИИСиВ было получено сусло по единой технологической схеме, исключая 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, магния, натрия, кальция методом капиллярного электрофореза [5] и записывали кривые титрования, полученные электрохимическим методом [6] с последующей математической обработкой кривых титрования. Массовую концентрацию титруемых кислот, в пересчете на винную кислоту находили по формуле: $m=c(V/v+1) \cdot M \cdot f$, 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, см³; v – объем анализируемой пробы, помещенной в ячейку, см³, общую сумму кислот находили с применением ионообменной хроматографии следующим образом: 1 см³ анализируемого образца (сусла, виноматериала) помещали в ионообменную колонку, заполненную катионитом марки КУ-2 в **H**-форме и промывали 50 см³ 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 пятьдесят 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 красных виноматериалы брожением сусла на мезге с применением штамма сухих дрожжей ZYMAFLORE F15 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 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 ряду *a* (сусло) < *b* (молодой виноматериал) < *v* (виноматериал после хранения) (рис. 1). 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/дм³.

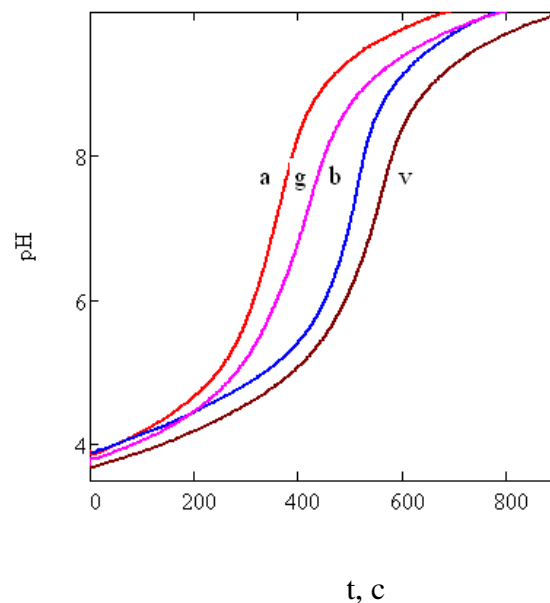


Рисунок 1 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Мерло, *a* – сусло; *b* – молодой виноматериал; *v* – виноматериал после хранения; *g* – виноматериал после ЯМБ

Проведение яблочно-молочного брожения приводило к значительному снижению времени, пошедшего на титрование пробы, и,

следовательно, – к значительному снижению содержания титруемых кислот до $4,1 \text{ г/дм}^3$ (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). 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 между собой 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.

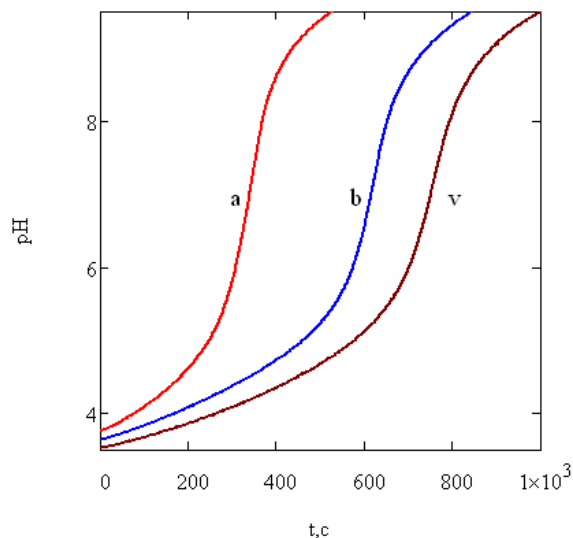


Рисунок 2 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Курчанский, а – сусло; b – молодой виноматериал; v – виноматериал после хранения

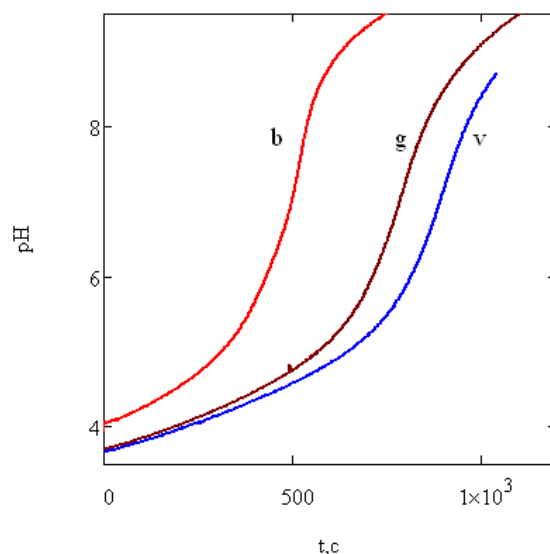


Рисунок 3 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Владимир, b – молодой виноматериал; v – виноматериал после хранения, g – виноматериал после ЯМБ

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

($\Sigma Kt_{\text{экт}}$) в моль-экв./дм³, методом капиллярного электрофореза находили сумму кислот (ΣAc) и сумму катионов (ΣKt), а их разность в виду особенностей проведения капиллярного электрофореза ($\Sigma \text{Ac} - \Sigma Kt$) 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 пятьдесят раз. Определение концентрации катионов калия, кальция, магния и натрия проводили в пробе, разбавленной в пятьдесят раз последовательно измеряя концентрацию катионов K^+ -ионоселективным электродом, Na^+ -ионоселективным электродом, Mg^{++} -ионоселективным электродом, Ca^{++} -ионоселективным электродом. Сумму катионов ($\Sigma Kt_{\text{сел}}$) находили по четырем катионам с учетом разбавления пробы. Для нахождения суммы катионов с помощью математической обработки кривой титрования пробу оттитровывали дважды. Первое титрование проводили после обычной пробоподготовки, второе проводили в пробе, пропущенной через ионообменную колонку. При этом время, пошедшее на титрование пробы, увеличивалось. Кривые титрования проб показаны на рисунке 4. По разности значений кислотности, найденных в исследуемых образцах после их пропускания через ионообменную колонку и до, находили сумму катионов ионообменным способом ($\Sigma Kt_{\text{ионн. обм.}}$). Данные параметры представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Оценка точности методов измерений для сорта Мерло

| c, моль-экв/дм³ | 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 |
| $\Sigma Ac - \Sigma Kt$ | 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 |

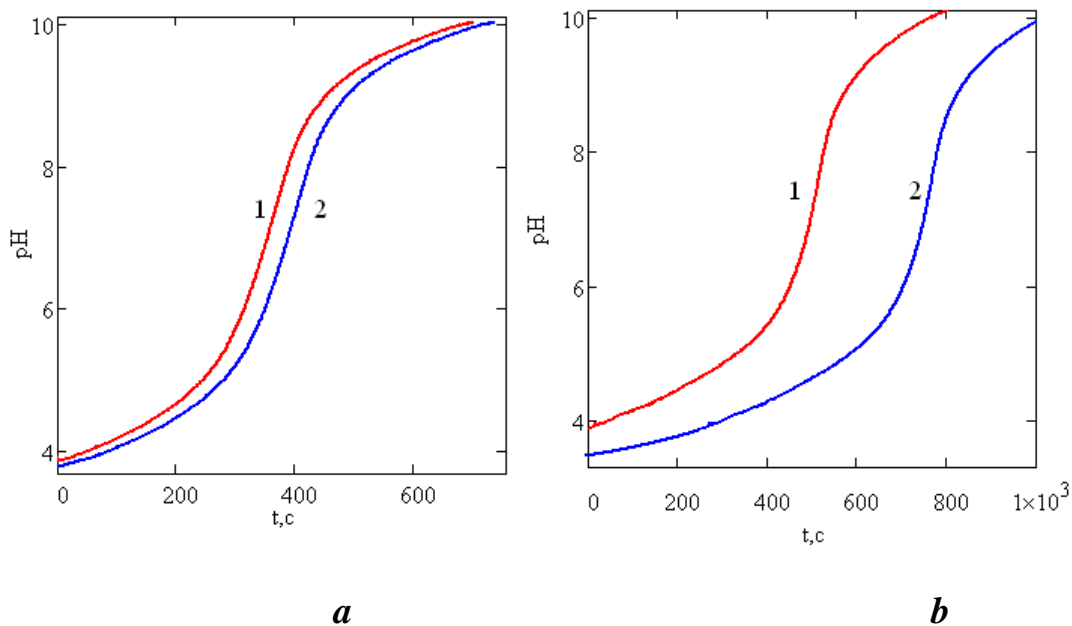


Рисунок 4 – Кривые титрования образцов, полученных из сорта винограда
 1 – исходный образец; 2 – образец, пропущенный через ионообменную колонку

Таблица 2 – Оценка точности методов измерений для сорта Курчанский

| с, моль-экв/дм³ | a | b | v | Метод анализа |
|--|----------|----------|-----------------------|--------------------------|
| ΣAc | 0,076 | 0,089 | 0,102 | электрофорез |
| ΣKt | 0,031 | 0,038 | 0,039 | электрофорез |
| $\Sigma Ac - \Sigma Kt$ | 0,044 | 0,051 | 0,063 | электрофорез |
| $\Sigma Ac_{\text{ЭХТ}}$ | 0,035 | 0,064 | 0,078 | ЭХТ |
| $\Sigma Kt_{\text{ЭХТ}}$ | 0,014 | 0,012 | $9,518 \cdot 10^{-3}$ | ЭХТ |
| $(\Sigma Ac + \Sigma Kt)_{\text{ЭХТ}}$ | 0,049 | 0,077 | 0,088 | ЭХТ |
| $\Sigma Kt_{\text{ионн. обм.}}$ | 0,017 | 0,011 | 0,0105 | ионный обмен |
| $\Sigma Kt_{\text{сел}}$ | 0,015 | 0,013 | 0,0096 | ионоселективный электрод |

Таблица 3 – Оценка точности методов измерений для сорта Владимир

| с, моль-экв/дм³ | b | v | g | Метод анализа |
|--|----------|----------|----------|--------------------------|
| ΣAc | 0,083 | 0,145 | 0,126 | электрофорез |
| ΣKt | 0,07 | 0,066 | 0,076 | электрофорез |
| $\Sigma Ac - \Sigma Kt$ | 0,013 | 0,079 | 0,05 | электрофорез |
| $\Sigma Ac_{\text{ЭХТ}}$ | 0,052 | 0,092 | 0,082 | ЭХТ |
| $\Sigma Kt_{\text{ЭХТ}}$ | 0,064 | 0,067 | 0,075 | ЭХТ |
| $(\Sigma Ac + \Sigma Kt)_{\text{ЭХТ}}$ | 0,116 | 0,159 | 0,157 | ЭХТ |
| $\Sigma Kt_{\text{ионн. обм.}}$ | 0,067 | 0,068 | 0,075 | ионный обмен |
| $\Sigma Kt_{\text{сел}}$ | 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 не большие. 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. Таким образом, в работе показано, что содержания 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. Феокистов // 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 // Магарац. 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 потенциметрического титрования вина // Научные труды ГНУ СКЗНИИСиВ. 2013. Т. 4. С. 149-153.