

УДК 663.256

ИСТОЧНИКИ И ПРИРОДА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОМУТНЕНИЙ ВИН

© А.А. Храпов*, Н.М. Агеева, О.Н. Шелудько, А.Н. Тихонова, Л.Э. Чемисова, М.В. Антоненко

Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, ул. 40-летия Победы, 39, Краснодар, 350901 (Россия), e-mail: hrpov-anton@bk.ru

Введение. Кристаллические помутнения в винах – широко распространенная проблема винодельческой отрасли. Нарушение стабильности и товарного вида готовой продукции вследствие образования помутнений и осадков приводит к значительным убыткам винодельческих хозяйств. В различные годы до 25% всех производимых вин склонно к образованию кристаллических помутнений. Целью данной работы являлось обобщение данных об источниках кристаллических помутнений, их природе, физико-химических свойствах, а также о физико-химических показателях вина, оказывающих влияние на образование и растворение кристаллических осадков.

Объекты и методы исследования. Отечественная и зарубежная научная литература по теме исследования. В качестве методов исследования использовали анализ, систематизацию и обобщение полученных данных.

Результаты и их обсуждение. В работе представлены основные источники компонентов кристаллических помутнений, виды кристаллических помутнений, дана их краткая характеристика, описаны их природа, физико-химические свойства, приведены данные об основных физико-химических показателях вина, оказывающих влияние на образование и растворение кристаллических помутнений.

Выводы. В данный момент кристаллические помутнения вин, несмотря на значительное количество способов контроля, прогнозирования их образования и технологических приемов борьбы с ними, остаются одной из основных причин нарушения стабильности и товарного вида винодельческой продукции. Для решения проблемы образования кристаллических помутнений необходимо глубокое фундаментальное изучение их свойств, а также факторов, оказывающих влияние на их образование и седиментацию в условиях поликомпонентного состава вина. Приведенные в данной статье результаты обзора позволят предприятиям разработать новые подходы в выращивании и переработке винограда.

Ключевые слова: виноград, вино, качество, стабильность, помутнения, кристаллообразование, растворимость, калий, органические кислоты, физико-химические свойства.

Инновационный проект выполнен при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках Конкурса научно-инновационных проектов, ориентированных на коммерциализацию № НИП-20.1/2.

Введение

Нарушение стабильности и товарного вида готовой винодельческой продукции вследствие образования помутнений и осадков приводит к значительным убыткам винодельческих хозяйств. Одной из основных причин нарушения стабильности вин является образование кристаллических помутнений [1–3]. Осаждение кристаллических осадков в готовых винах, разлитых в бутылки, является дефектом продукции, нарушением ее товарного вида. При этом на дне бутылки скапливается подвижный обильный осадок в виде пластинок или блестящего порошка. В различные годы до 25% всех производимых вин склонны к образованию кристаллических помутнений [4, 5].

Храпов Антон Александрович – младший научный сотрудник селекционно-биотехнологической лаборатории, e-mail: hrpov-anton@bk.ru
Агеева Наталья Михайловна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник научного центра «Виноделие», e-mail: ageyeva@inbox.ru
Шелудько Ольга Николаевна – доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научного центра «Виноделие», e-mail: scheludcko.olga@yandex.ru

Окончание на С. 56.

Большая часть образующихся кристаллических осадков представляет собой соли калия и винной кислоты, реже – соли кальция и винной кислоты, а также соли калия и кальция с другими органическими кислотами вина (катионы других металлов либо образуют растворимые соли, либо присутствуют в вине в слишком малых концентра-

* Автор, с которым следует вести переписку.

циях) [6]. В связи с этим для профилактики образования кристаллических помутнений необходимо знание источников поступления в вино катионов калия и кальция, а также противоионов – анионов винной кислоты, их преобразований в процессе технологического цикла.

Несмотря на то, что кристаллические помутнения не представляют опасности для здоровья человека, внешнее сходство кристаллов с осколками стекла снижает товарный вид продукции и вызывает у потребителя негативную реакцию.

Калий – доминирующий катион виноградного сула, поскольку является одним из самых важных макроэлементов, необходимых в метаболизме клеток виноградной ягоды. Он участвует в процессах сохранения клеточного тургора и транспорта веществ во флоэме, стабилизации клеточных мембран и, как следствие, в повышении устойчивости к болезням, росте клеток и накоплении сахаров [7, 88].

Кальций также входит в состав всех органов виноградного растения, особенно много его содержится в листьях и побегах. Он способствует нормальному делению клеток растения и, как следствие, росту корневой системы и более раннему созреванию виноградных ягод [9].

Основными органическими кислотами вин являются винная, яблочная, янтарная, лимонная, уксусная и молочная, однако от 70 до 90% всех органических кислот приходится на винную и яблочную, остальные кислоты находятся в вине в меньших концентрациях и оказывают лишь косвенное влияние на образование кристаллических помутнений [10].

Образование кристаллических помутнений является простым с точки зрения химии процессом осаждения малорастворимых слабых электролитов в насыщенном растворе, однако различные физико-химические показатели раствора (температура, объемная доля этилового спирта, pH, массовые концентрации катионов калия и кальция и анионов винной кислоты) оказывают значительное воздействие на данный процесс. В результате чего в вине, являющемся сложным поликомпонентным раствором, прогнозирование протекания процесса образования осадков крайне затруднительно [1, 11–14].

В работе приведены обобщенные данные об источниках кристаллических помутнений, природе кристаллических помутнений, их физико-химических свойствах, а также о физико-химических показателях вина, оказывающих влияние на образование и растворение кристаллических помутнений.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований послужили научные публикации, посвященные изучению кристаллических помутнений в винах, опубликованные за последние 15 лет. Поиск осуществляли в базах eLIBRARY, Scopus и Web of Science. В работе применяли методы анализа, систематизации и обобщения накопленных данных отечественных и зарубежных исследователей в области контроля и прогнозирования образования кристаллических помутнений в винах и методах борьбы с ними.

Биологическое значение компонентов кристаллических помутнений для виноградного растения

Органические кислоты являются естественными компонентами в виноградном растении.

Ниже перечислены роли органических кислот в растении:

- участвуют в процессе дыхания растения;
- являются исходным продуктом для биосинтеза углеводов;
- являются исходным продуктом для биосинтеза аминокислот и белков [15, 16].

Кроме того, с технологической точки зрения органические кислоты способствуют повышению устойчивости винограда к болезням, повышению стабильности вина к нарушениям стабильности микробиологической природы и активно участвуют в образовании органолептических свойств вин [16–19].

Тихонова Анастасия Николаевна – кандидат технических наук, заведующая лабораторией виноделия, старший научный сотрудник научного центра «Виноделие», e-mail: anastasia.he@yandex.ru

Чемисова Лариса Эдуардовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научного центра «Виноделие», e-mail: nognichenko@mail.ru

Антоненко Михаил Викторович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научного центра «Виноделие», e-mail: antonenko84@bk.ru

Основными органическими кислотами винограда являются винная и яблочная. Согласно литературным данным, винная кислота расходуется, главным образом, на дыхание, тогда как яблочная, кроме дыхания, используется клетками для синтеза сахаров, других органических кислот и аминокислот [20–22].

Калий является основным макроэлементом, участвующим в процессе роста и развития растения. Содержание калия в винограде выше, чем в других плодовых растениях.

Роль катионов калия в виноградном растении:

- участвует в образовании крахмала и формировании белковых соединений;
- способствует повышению устойчивости растений к заболеваниям, засухе и морозам;
- способствует увеличению массовой концентрации сахаров виноградного суслу и одновременно снижению титруемой кислотности [7, 18].

Сегодня появляется новая оценка роли калия в устойчивости растений к биотическим и абиотическим стрессам. Сбалансированное оплодотворение и эффективное использование калия в сочетании с другими питательными веществами не только способствует росту, урожайности и качеству урожая сельскохозяйственных культур, но также влияет на здоровье растений и уменьшает последствия экологических воздействий [23].

Кальций присутствует во всех частях растения, это основной элемент, придающий им прочность.

Катионы кальция стимулируют рост и развитие растений; развитие корневой системы;

- усиливают обмен веществ;
- способствуют повышению устойчивости растений к воздействию кислотности почвы;
- снижают негативное влияние избытка натрия, алюминия, железа и марганца в почве на растение;
- улучшают формирование и рост ягод;
- способствуют более равномерному созреванию плодов и ягод;
- стабилизируют клеточные стенки растений [24].

При дефиците кальция происходит атрофия гроздей, отмирание точки роста, хрупкость черешков, соцветий, гребня грозди, пожелтение листьев [9].

Источники основных компонентов кристаллических помутнений

Органические кислоты в виноградном растении являются естественными компонентами. Несмотря на большое разнообразие органических кислот в винограде, чаще всего в образовании кристаллических помутнений в винах принимают непосредственное участие только винная и яблочная кислоты.

Формирование органических кислот происходит вследствие окислительной диссоциации сахаров и неполного окисления аминокислот в процессе дыхания виноградного растения, при этом особую роль играют энзиматические преобразования в цикле Кребса [25]. Синтезу органических кислот в листьях растений способствует слабое освещение, а в корнях – поглощенная углекислота. Трансформации углеводов в органические кислоты в корнях благоприятствуют присутствию соединений фосфора и находящиеся в почве микроорганизмы [26].

Связь между углеводами, аминокислотами и органическими кислотами имеет следующий вид (рис. 1).

Интенсивность транспорта органических кислот из корней и листьев в грозди зависит от того, насколько здоров куст и в каких экологических условиях он выращивается [27, 28].

Известно, что накопление органических кислот в ягодах винограда связано с сортовой специфичностью, общим физиологическим состоянием растений, возрастом, стадией развития, условиями их питания и влагообеспечения. В процессе созревания виноградной ягоды происходит постоянное изменение содержания винной и яблочной кислот [29, 30].

В результате влияния внешних факторов, таких как резкие перепады температуры и агротехнические приемы, которые приводят к изменению циркуляции воды в штамбе, наблюдается либо усиленный приток органических кислот в виноградную ягоду из зеленых частей растения, либо усиленный процесс «горения/дыхания», в процессе которого виноградная ягода получает дополнительную энергию для роста [31–34].

Органические кислоты образуются также при фотосинтезе, главным образом в листьях, откуда они транспортируются в ягоды винограда.

Ж. Рибери-Гайон и П. Рибери-Гайон, изучив механизм синтеза винной кислоты, установили, что она образуется из глюкозы по схеме (рис. 2) [27].

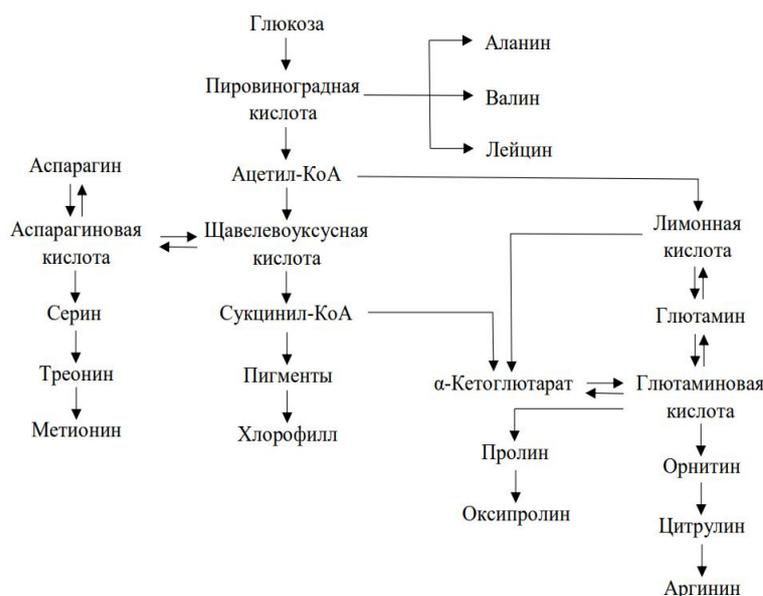


Рис. 1. Схема связи между углеводами, аминокислотами и органическими кислотами [25]

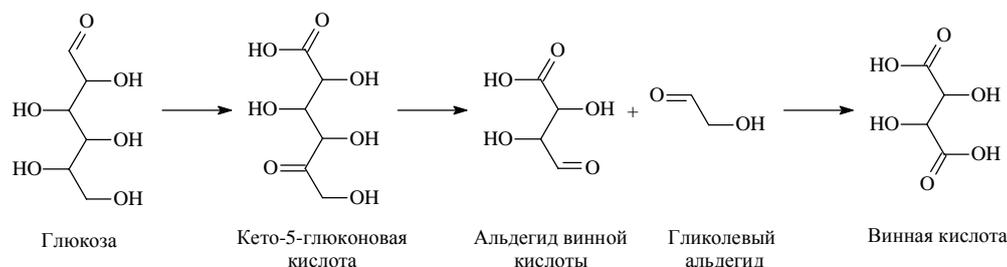


Рис. 2. Схема синтеза винной кислоты [27]

Массовые концентрации органических кислот и их соотношение в винограде зависят от сорта, зоны возделывания, метеоусловий и агротехнических приемов выращивания винограда.

На содержание винной кислоты в винограде значительное влияние оказывает перепад дневных и ночных температур во время созревания винограда. При выращивании винограда в более северных зонах массовая концентрация сахаров в ягодах будет незначительно ниже, чем при выращивании в южных зонах, при этом содержание винной кислоты, вследствие перепада температур, будет оставаться на уровне 5–7 г/дм³, в то время как при выращивании в южных зонах этот показатель снижается до 2–3 г/дм³ [35, 36].

Орошение виноградников до начала созревания ягод может ограничить накопление винной кислоты [37]. Накоплению высоких концентраций винной кислоты в винограде, достигшем технической зрелости, способствует внесение азотных удобрений, в частности, нитроаммофоски. Повышение концентрации обеспечивает осеннее внесение фосфорно-калийных удобрений и ранневесеннее внесение аммиачной селитры [38]. Нормирование урожая и дефолиация также оказывают влияние на концентрацию органических кислот, при этом большую роль играют сортовые особенности [39–41]. При приближении стадии физиологической зрелости виноградной ягоды наблюдается трансформация яблочной кислоты в глюкозу [27].

В процессе роста виноградной ягоды происходит постоянное поступление воды в плод, в результате которого происходит разбавление кислот. Особенно такое явление наблюдается при осеннем сборе винограда, когда поступление влаги с осенними осадками способствует уменьшению концентрации кислот. Таким образом, в ходе созревания виноградной ягоды содержание винной кислоты может снижаться в среднем с 6–10 г/дм³ до 3–5 г/дм³, содержание яблочной кислоты снижается с 10–14 г/дм³ до 4–6 г/дм³ [28, 35, 36].

В виноматериале и вине состав и концентрации органических кислот виноградного сырья изменяются в результате физико-химических превращений, а также в связи с жизнедеятельностью различных микроорганизмов. Дрожжи и бактерии при сбраживании суслу потребляют органические кислоты. Например, дрожжами усваиваются лимонная, яблочная, винная и янтарная кислоты [42, 43].

В ходе яблочно-молочного брожения молочнокислыми бактериями поглощается яблочная кислота с образованием молочной кислоты. Процесс яблочно-молочного брожения может быть как позитивным, в случае необходимости снизить содержание резкой во вкусе яблочной кислоты, что особенно актуально для красных виноматериалов, так и негативным при развитии молочнокислых бактерий, вызывающих заболевание вина (скисание). Одним из распространенных нарушений в виноделии является неконтролируемое развитие дрожжей рода *Schizosaccharomyces*, которые в процессе своей жизнедеятельности перерабатывают яблочную кислоту в этиловый спирт. Главным недостатком дрожжей данного рода является их устойчивость при любых условиях среды: один раз использовав их на предприятии, исключить их дальнейшую жизнедеятельность полностью уже не получится [44].

Снижение массовых концентраций органических кислот также происходит при применении «раскисления» (кислотопонижения), при слишком высокой массовой концентрации титруемых кислот в виноматериале вносят препараты, нейтрализующие винную и яблочную кислоту. Зачастую эти препараты имеют в составе катионы калия или кальция, что может приводить к росту их массовых концентраций в обработанном вине. Кроме того, на массовую концентрацию винной кислоты оказывает влияние внесение винной кислоты в виноматериалы, которое применяется в более жарких регионах виноделия, если массовая концентрация титруемых кислот ниже 7 г/дм³ и рН выше 3.6. Цель добавления винной кислоты заключается не только в увеличении массовой концентрации титруемых кислот и снижении рН, но и в обеспечении стабильности вин к воздействию микроорганизмов [15, 16].

При нарушении технологии производства (доступ кислорода воздуха, недостаточное количество диоксида серы, санитарное состояние оборудования) на винограде и в вине могут развиваться уксуснокислые бактерии семейства *Gluconobacter*, а также уксусный гриб *Mycoderma aceti*, в результате жизнедеятельности которых этиловый спирт перерабатывается в уксусную кислоту, имеющую резкий запах и приводящую к порче продукции [45].

В ходе алкогольного брожения массовые концентрации винной и яблочной кислот снижаются в связи с образованием калиевых и кальциевых солей вследствие накопления этилового спирта, снижающего растворимость кристаллических помутнений [46].

Калий является основным компонентом флоэмы растения. Это означает, что калий может перераспределяться по мере необходимости по разным частям виноградного растения, так как ток питательных веществ по флоэме идет двунаправленно. При этом калий не изменяется в процессе метаболизма, чтобы стать частью структурных компонентов виноградного растения. Он остается в своей молекулярно-ионной форме, а растительные мембраны для него всегда проницаемы. Несмотря на то, что калий не входит в состав структурных компонентов растения, значительная его часть накапливается в ягодах, а также в постоянных частях растения (штамбе, рукавах, одревесневших лозах и т.п.) в течение вегетационного периода и послеуборочный период. Главным образом, калий содержится в молодых побегах винограда, в почках и в листьях [23, 29, 37, 38].

Поступление калия начинается во время «плача» виноградного растения и значительно возрастает в период роста побегов. С увеличением массы листьев, соцветий и побегов содержание в них калия снижается [27].

Максимальная потребность побегов и листьев в катионах калия наблюдается в период активного роста: в промежутке между фенофазами – концом цветения и началом созревания ягод. Потребность и концентрация калия в ягодах резко возрастает после начала созревания, в период роста клеток ягоды. В этот момент из всех структурных частей виноградного куста именно ягоды являются самыми сильными поглотителями калия. В самой ягоде самая высокая концентрация калия накапливается в кожице ягод, несколько ниже – в семенах и еще ниже – в мякоти [7].

Максимальное накопление калия виноградным растением наблюдается к фазе цветения. Во второй половине вегетации поступление калия в виноградное растение снижается вследствие ослабления ростовых процессов и подсыхания почвы на виноградниках. Эти меняющиеся по периодам роста и развития потребности виноградного растения в калии удовлетворяются сочетанием предпосадочного внесения удобрений с подкормками в период вегетации [23].

На массовую концентрацию катионов калия в винограде и в вине значительное влияние оказывают химический состав почвы виноградника. Растениям доступна только небольшая часть калия – всего 0.5–2% от валового содержания в почве [23]. Виноград – калиефильное растение. Обеспеченность виноградного растения калием, мг/кг почвы, представлена в таблице.

Другими факторами, влияющими на поглощение и накопление калия, являются сортоподвойная комбинация, микроклимат надземной части куста (способ формирования и ведения прироста) и орошение [48]. Кроме того, накопление калия различается внутри клеток ягоды [49–53].

Известно, что орошение повышает содержание растворенного (подвижного) калия в почве и последующее поглощение его виноградным растением и транспорт в ягоды. Конечным результатом является рост массовой концентрации катионов калия и рН в ягодах орошаемых кустов в сравнении с неорошаемыми [54]. Влияние микроклимата ирригации и надземной части взаимосвязано, так как высокая доступность воды увеличивает транспорт калия, а также приводит к густоте зеленого прироста куста и затенению листьев [48]. Согласно научным исследованиям, затенение листьев без незатенения гроздей из-за сравнительно густого зеленого прироста способствует значительному повышению содержания калия в ягодах [55].

После дождей на карбонатных почвах под влиянием большого количества растворенной извести затрудняется усвоение калия. Данное явление может стать одной из причин проявления элементоза. В таком случае принимаются меры для отвода лишней влаги и улучшения аэрации почвы. В условиях дефицита влаги также затрудняется усвоение калия, поэтому чаще всего дефицит калия проявляется именно на неорошаемых виноградниках [47, 56].

Высокое содержание калия в почве снижает рост побегов и листьев винограда, повышает качество ягод [57].

Как известно, калий – важнейший биогенный элемент биологии растения. При недостатке калия в почве растения растут и развиваются слабо, уменьшается урожай и ухудшается его качество, поэтому около 90% добываемых солей калия используют в качестве удобрений [47].

На массовую концентрацию катионов калия в виноматериале и вине также оказывают влияние применяемые в виноделии технологические приемы. Обогащение катионами калия может происходить при применении грубой фильтрации с использованием фильтр-картона (в среднем на 25–50 мг/дм³). Повышению массовой концентрации катионов калия в виноматериалах может способствовать применение термической винификации, особенно при кратковременном использовании верхнего диапазона температур (40–45 °С) [49–52, 58].

Значительное обогащение катионами калия происходит в процессе понижения титруемой кислотности виноматериалов препаратами на основе калия и использовании в купажах вакуум-сусла, прошедшего предварительное «раскисление» [58–60].

Обработка бентонитом приводит к повышению массовой концентрации катионов калия на 70–350 мг/дм³ в зависимости от природы монтмориллонита. Повышению массовой концентрации катионов калия способствует применение кадефита как препарата, содержащего диоксид серы с целью стабилизации к микробиологической порче [58].

Известны коммерчески доступные вспомогательные материалы на основе маннопротеинов и карбоксиметилцеллюлозы и полиаспартата калия, разрешенные к использованию в виноделии, которые способны ингибировать кристаллизацию битартрата калия [61–64].

Кальций в ягодах винограда накапливается в ходе транспорта флоэмы из корневой части виноградного растения, куда он попадает из почвы. Вина из винограда, произрастающего на высококарбонатных, сильнозасоленных и щебенчатых почвах, имеющих в своем составе большое количество активной извести, содержат много кальция. Фосфорная кислота, находящаяся в почве, оказывает каталитическое действие на ассимиляцию кальция и железа, способствуя повышению массовых концентраций катионов этих элементов в ягоде [47].

Кроме почвы, существенное влияние на массовую концентрацию катионов кальция в винограде оказывают погодные условия в период созревания. Сильные дожди усиливают приток минеральных веществ в ягоду, в том числе и кальция [48, 54, 56].

Обеспеченность виноградного растения калием, мг/кг почвы [47]

Обеспеченность виноградного растения калием	Низкая	Средняя	Повышенная	Высокая	Очень высокая
По Чирикову	40.0–80.0	80.1–120.0	120.1–180.0	180.1–250.0	≥250.0
По Мачигину	200–300	301–400	401–500	501–600	≥600

Значительное влияние на рост массовой концентрации катионов кальция в вине и, как следствие, его предрасположенность к кальциевым кристаллическим помутнениям, оказывают применяемые технологические приемы. Брожение и хранение вин в железобетонных резервуарах, применение раскислителей, обработка вин некоторыми минеральными продуктами приводит к обогащению их кальцием. Применение фильтрации, при которой удаляются натуральные коллоидные ингибиторы, облегчает образование кальциевых кристаллических помутнений, так как образование кристаллов в молодых винах тормозят коллоидные вещества и взвеси. Обработка активированным углем также способствует ускорению осаждения кальциевых солей [65].

Существенное влияние на концентрацию катионов кальция в вине оказывает технология его производства [59, 66–71]. Так, при понижении титруемой кислотности мелованием или при внесении вакуума суслу, обработанного мелом, поступает большое количество кальция (в раскисленных виноматериалах его остаточное количество составляет 120–250 мг/дм³, а при повышении массовой концентрации сахаров в ликерных винах на 3–4% массовая концентрация катионов кальция может возрасти на 120–160 мг/дм³). Обработка бентонитом кальциевой природы может привести к увеличению массовой концентрации катионов кальция на 10–30 мг/дм³. В процессе фильтрации суслу или виноматериала через фильтр-картон увеличение массовой концентрации катионов кальция в среднем составляет 4 мг/дм³, а при фильтрации через слои диатомита и асбеста – на 2–16 мг/дм³ [58].

Заметное увеличение концентрации катионов кальция в сусле и вине наблюдается в процессе настаивания мезги, особенно при повышенной температуре. Так, при повышении температуры настаивания с 20 до 45 °С при постоянной продолжительности процесса, концентрация катионов кальция возрастает в 1.5–2 раза [58]. Этот факт необходимо учитывать, особенно в технологии ароматичных мускатных вин, а также красных вин, при производстве которых применяют не только настаивание, но и брожение суслу на мезге.

Природа кристаллических помутнений

Калиевые кристаллические помутнения связаны в большей степени с выпадением в осадок кристаллов битартрата калия (кислого виннокислого калия, гидротартрата калия) и, в меньшей степени, с выпадением среднего виннокислого калия. Массовая концентрация катионов калия в стабильных к кристаллическим помутнениям винах по разным данным не должна превышать 350–400 мг/дм³ [58]. Растворимость калиевых солей уменьшается с повышением объемной доли этилового спирта во время брожения и при охлаждении вина. В вине всегда находится меньше винной кислоты и калия, чем в свежем виноградном сусле [57].

Битартрат калия (рис. 3) представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с молекулярной массой, равной 188.18 а.е.м., температура разложения – 460 °С [72]. Растворимость битартрата калия в г/100 г растворителя соответственно равна: вода – 0.42 (при 25 °С), метанол – 0.6 (при 66 °С), в этаноле нерастворим [73, 74]. Плотность при 20 °С составляет 1.954 г/см³ [75].

Массовые концентрации катионов калия и анионов винной кислоты, остающиеся в растворе при определенных условиях, зависят от общего содержания присутствующих в вине калия и винной кислоты, однако процесс диссоциации проходит слабо. Недиссоциированная малорастворимая соль выпадает в осадок в виде кристаллов различной формы, вызывая помутнения вина.

На растворимость битартрата калия существенное влияние оказывают температура вина, объемная доля этилового спирта, массовые концентрации катионов калия и анионов винной кислоты, а также рН среды. Растворимость битартрата калия в водно-спиртовых растворах понижается с повышением концентрации спирта и понижением температуры. При значениях рН вина 2.8–3.5 образование битартрата калия и его выпадение в осадок усиливается [76]. Битартрат калия составляет 90% объема кристаллических помутнений и является основной причиной их образования.

Осадок, образовавшийся в вине при осаждении битартрата калия, при повышенной температуре и дает раствор с кислой реакцией.

Тартрат калия (рис. 4) – бесцветные моноклинные кристаллы с молекулярной массой равной 226.27 а.е.м., температура разложения – 475 °С [72]. Растворимость тартрата калия в г/100 г растворителя соответственно равна: вода – 36.6 (при 9.7 °С), вода – 47.9 (при 29.5 °С), ацетон – 6.7 (при 15 °С), в этаноле не растворим [73, 74]. Плотность при 20 °С составляет 1.982 г/см³ [75].

На растворимость тартрата калия, как и битартрата калия, оказывают влияние температура вина, объемная доля этилового спирта, массовые концентрации катионов калия и анионов винной кислоты, а также

pH среды. Осадок, образовавшийся в вине при осаждении тартрата калия, как и битартрата калия, растворим при повышенной температуре [58].

Кальциевые кристаллические помутнения обусловлены выпадением в осадок труднорастворимых солей винной кислоты, в основном – тетрагидрата тартрата кальция и в более редких случаях – муката кальция, оксалата кальция [65]. Выпадение кристаллов солей кальция не происходит при массовой концентрации катионов кальция в вине менее 40 мг/дм³ [58].

Тетрагидрат тартрат кальция (рис. 5) также образует бесцветные кристаллы. Молекулярная масса равна 260.21 (188.15) а.е.м., температура разложения – 200 °С [72]. Растворимость тетрагидрата тартрата кальция в воде – 0.0045 (при 25 °С), в этаноле не растворим [73, 74].

Процессы, происходящие с кальцием, в противоположность калию, имеют более сложный химизм.

В отличие от калиевых солей кристаллы тетрагидрата тартрата кальция малорастворимы при высокой температуре в водных средах. Они легко растворяются при легком подкислении. Эти кристаллы характеризуются нейтральностью своих растворов и мутностью, которую вызывает добавленный оксалат аммония [77].

Тетрагидрат тартрат кальция растворим в водно-спиртовых растворах еще менее, чем битартрат калия. Его растворимость уменьшается с увеличением объемной доли этилового спирта, изменение температуры слабо влияет на растворимость [65].

В процессе выдержки виноматериалов кристаллические осадки, представляющие собой соли калия и, в частности, битартрат калия, образуются самопроизвольно в холодное время года, поскольку растворимость этой соли при низкой температуре значительно снижается. Осаждение тетрагидрата тартрата кальция происходит медленно, рост кристаллов также протекает замедленно и в меньшей степени зависит от температуры. Осадки, образующиеся в процессе выдержки после шести месяцев или в теплое время года, почти всегда состоят из тетрагидрата тартрата кальция [65, 67–71].

На скорость образования кальциевых кристаллических помутнений оказывают влияние некоторые коллоиды, которые постепенно связывают кальций, что объясняет частые задержки при осаждении тетрагидрата тартрата кальция [59, 65, 66].

В винах, в которых был проведен процесс регулируемого биологического кислотопонижения, опасность выпадения тетрагидрата тартрата кальция выше, что связано с уменьшением его растворимости в присутствии молочной кислоты. Кроме того, установлена некоторая зависимость между массовыми концентрациями в вине лимонной кислоты и кальция и стабильностью вина: при массовой концентрации анионов лимонной кислоты до 2 г/дм³ и катионов кальция менее 70 мг/дм³ до 70–73% вин выдерживают гарантийный срок их стабильности [65]. Однако обилие факторов, влияющих на растворимость тетрагидрата тартрата кальция, как и битартрата калия, затрудняет прогнозирование стойкости вин к кристаллическим помутнениям [58, 65].

Мукат кальция (слизевовокислый кальций) (рис. 6) встречается редко. В сусле и вине, полученных из винограда, пораженного *Botrytis cinerea*, может содержаться слизевая (муциновая, галактаровая) кислота в количестве до 2 г/дм³ [78]. Известно, что в процессе спиртового брожения слизевая кислота не образуется. Помутнения такого характера могут возникать при массовой концентрации слизиной кислоты 0.1 г/дм³, что происходит при поражении 5–10% ягод благородной гнилью *Botrytis cinerea* [79].

Оксалат кальция (щавелевокислый кальций) (рис. 7) – щавелевокислый кальций, образует бесцветные кубические кристаллы. Молекулярная масса равна 128.1 а.е.м. Растворимость в г/100 г растворителя: в воде – 0.00067 (при 18 °С), в этаноле не растворим [73, 74]. Плотность при 20 °С составляет 2.2 г/см³ [75].

Щавелевая кислота может появляться в вине при окислении слизиной или винной кислот. Также она может быть продуктом метаболизма различных микроорганизмов, в частности грибов (лимоннокислое брожение). Кроме того, известно, что при нормальном распаде аскорбиновой кислоты всегда образуется некоторое количество щавелевой. Оксалат кальция является наименее растворимой из всех кальциевых солей вина, поэтому при возрастании массовой концентрации катионов кальция в вине оксалат выпадает в осадок первым [80].

Представленные аналитические данные свидетельствуют об актуальности вопроса образования кристаллических помутнений и требуют дальнейших исследований механизмов взаимодействия противоионов в условиях поликомпонентного состава вина [81, 82].

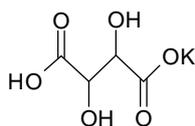


Рис. 3. Структурная формула битартрата калия

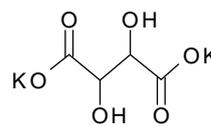


Рис. 4. Структурная формула тартрата калия

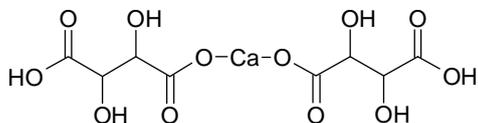


Рис. 5. Структурные формулы тетрагидрат тартрат кальция

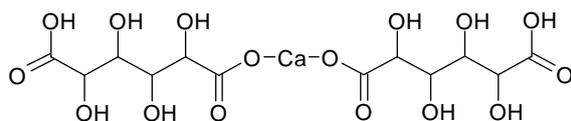
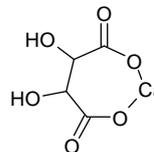


Рис. 6. Структурная формула муката кальция

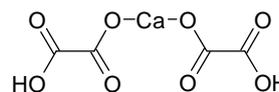


Рис. 7. Структурная формула оксалата кальция

Выводы

В статье приведены обобщенные данные об источниках кристаллических помутнений, их природе, физико-химических свойствах, а также о физико-химических показателях вина, оказывающих влияние на образование и растворение кристаллических помутнений. Несмотря на значительное количество способов контроля и прогнозирования образования кристаллических помутнений в винах, а также распространенных методов борьбы с ними, кристаллические помутнения остаются одной из основных причин нарушения стабильности и товарного вида винодельческой продукции. Для решения проблемы образования кристаллических помутнений необходимо глубокое фундаментальное изучение их свойств, а также факторов, оказывающих влияние на их образование и седиментацию в условиях поликомпонентного состава вина.

Список литературы

1. Kosseva M.R., Joshi V.K., Panesar P.S. Chap. 7 – Specific Features of Table Wine Production Technology // Science and Technology of Fruit Wine Production. Academic Press, 2017. Pp. 295–461. DOI: 10.1016/B978-0-12-800850-8.00007-7.
2. Comuzzo P., Battistutta F., Morata A. Chap. 2 – Acidification and pH Control in Red Wines // Red Wine Technology. Academic Press, 2019. Pp. 17–34. DOI: 10.1016/B978-0-12-814399-5.00002-5.
3. Храпов А.А., Агеева Н.М. Мониторинг кристаллических помутнений винодельческой продукции, производимой предприятиями Краснодарского края // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2016. №4. С. 119–122.
4. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines // Trends in Food Science and Technology. 2012. Vol. 28(1). Pp. 52–59.
5. Гержикова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Влияние соотношений компонентов на склонность столовых виноматериалов к кристаллическим кальциевым помутнениям // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2020. Т. 22(1). С. 69–72. DOI: 10.35547/iM.2020.22.1.014.
6. Гержикова В.Г., Червяк С.Н., Погорелов Д.Ю., Михеева Л.А., Щербина В.А. Влияние катионов на прогнозирование стабильности белых столовых виноматериалов к кристаллическим помутнениям // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2016. №3. С. 25–27.
7. Rogiers S.Y., Coetzee Z.A., Walker R.R., Deloire A., Tyerman S.D. Potassium in the grape (*Vitis vinifera* L.) berry: Transport and function // Frontiers in Plant Science. 2017. Vol. 8. Article 1629.
8. Андреева В.Е., Калмыкова Н.Н., Калмыкова Е.Н., Гапонова Т.В. Сравнительный анализ содержания катионов щелочных металлов сусел и молодых вин, полученных из белых сортов винограда межвидового происхождения // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2018. №3(105). С. 67–68.
9. Смирнов К.В., Малтабар Л.М., Раджабов А.К., Матузок Н.В., Трошин Л.П. Виноградарство: учебник. М., 2017. 500 с.
10. Cosme F., Vilela A., Jordão A.M. The role of tartaric acid in grapes and wines (Book Chapter) // Advances in Chemistry Research. 2017. Vol. 40. Pp. 198–216.
11. Gránásy L., Tóth G.I., Warren J.A., Podmaniczky F., Tegze G., Rátkai L., Pusztai T. Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids – A review // Progress in Materials Science. 2019. Vol. 106. Article 100569. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.05.002.

12. Gavezzotti A. Chap. 8 – Organic crystal nucleation and growth: Little knowledge, much mystery // Theoretical and Computational Chemistry. Elsevier, 2021. Vol. 20. Pp. 201–229. DOI: 10.1016/B978-0-12-823747-2.00004-4.
13. Gerbaud V., Gabas N., Blouin J., Pellerin P., Moutounet M. Influence of wine polysaccharides and polyphenols on the crystallization of potassium hydrogen tartrate // Journal international des sciences de la vigne et du vin. 1997. Vol. 31. N2. Pp. 65–83.
14. Lambri M., Colangelo D., Dordoni R., De Faveri D.M. The effects of different protein:tannin ratios on the tartrate-holding capacity of wine model solutions // Food research international. 2014. Vol. 62. Pp. 441–447.
15. Zhao Q., Du G., Wang S., Zhao P., Cao X., Cheng C., Liu H., Xue Y., Wang X. Investigating the role of tartaric acid in wine astringency // Food Chemistry. 2023. Vol. 403. Article 134385. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134385.
16. Cosme F., Vilela A., Jordão A.M. The role of tartaric acid in grapes and wines (Book Chapter) // Advances in Chemistry Research. 2017. Vol. 40. Pp. 198–216.
17. Keller M. The Science of Grapevines. Third Edition. Academic press, 2020. 542 p.
18. Zoecklein B.W., Gump B.H. Practical methods of evaluating grape quality and quality potential // Technology and Nutrition, Managing Wine Quality (Second Edition). Woodhead Publishing, 2022. Pp. 135–185. DOI: 10.1016/B978-0-08-102067-8.00003-8.
19. Sprenger S., Hirn S., Dietrich H., Will F. Metatartaric acid: physicochemical characterization and analytical detection in wines and grape juices // European Food Research and Technology. 2015. Vol. 241(6). Pp. 785–791. DOI: 10.1007/s00217-015-2503-1.
20. Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E. Principles and practices of winemaking. Springer Science & Business Media, 2013. 604 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-6255-6.
21. Walker R.R., Blackmore D.H. Potassium concentration and pH inter-relationships in grape juice and wine of Chardonnay and Shiraz from a range of rootstocks in different environments // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2012. Vol. 18. Pp. 183–193. DOI: 10.1111/j.1755-0238.2012.00189.x.
22. Bonada M., Catania A.A., Gambetta J.M., Petrie P.R. Soil water availability during spring modulates canopy growth and impacts the chemical and sensory composition of Shiraz fruit and wine // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2021. Vol. 27. Pp. 491–507. DOI: 10.1111/ajgw.12506.
23. Кравченко Р.В., Соболева Ю.В. Качество суслу и виноматериалов сорта винограда Мерло при внесении минеральных удобрений // Colloquium-journal. 2018. №12(22). С. 17–18.
24. Véstia J., Barroso J.M., Ferreira H., Gaspar L., Rato A.E. Predicting calcium in grape must and base wine by FT-NIR spectroscopy // Food Chemistry. 2019. Vol. 276. Pp. 71–76. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.09.116.
25. Органические кислоты [Электронный ресурс]. URL: <https://vinograd.info>.
26. Torres R.L., De La Fuente Lloreda M., Gonzalez P.J., García-Gutierrez J.R.L., Trujillo P.B. Effect of soil management strategies on the characteristics of the grapevine root system in irrigated vineyards under semi-arid conditions // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2018. Vol. 24(4). Pp. 439–449. DOI: 10.1111/ajgw.12359.
27. Ribereau-Gayon P., Yves G., Maujean A., Dubourdieu D. Handbook of Enology. John Wiley & Sons, 2006. Vol. 2. Pp. 369–386.
28. Bopp C., Jara-Rojas R., Bravo-Ureta B., Engler A. Irrigation water use, shadow values and productivity: Evidence from stochastic production frontiers in vineyards // Agricultural Water Management. 2022. Vol. 271. Article 107766. DOI: 10.1016/j.agwat.2022.107766.
29. Reynolds A.G. Viticultural and vineyard management practices and their effects on grape and wine quality // Food Science, Technology and Nutrition, Managing Wine Quality (Second Edition). Woodhead Publishing, 2022. Pp. 443–539. DOI: 10.1016/B978-0-08-102067-8.00012-9.
30. Blotevogel S., Schreck E., Laplanche C., Besson P., Saurin N., Audry S., Viers J., Oliva P. Soil chemistry and meteorological conditions influence the elemental profiles of West European wines // Food Chemistry. 2019. Vol. 298. Article 125033. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125033.
31. Butnariu M., Butu A. Qualitative and Quantitative Chemical Composition of Wine // Quality Control in the Beverage Industry. Academic Press, 2019. Pp. 385–417. DOI: 10.1016/B978-0-12-816681-9.00011-4.
32. Acimovic D., Tozzini L., Green A., Sivilotti P., Sabbatini P. Identification of a defoliation severity threshold for changing fruitset, bunch morphology and fruit composition in Pinot Noir // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2016. Vol. 22(3). Pp. 399–408. DOI: 10.1111/ajgw.12235.
33. Smith M.S., Centinari M. Impacts of early leaf removal and cluster thinning on grüner veltliner production, fruit composition, and vine health // American Journal of Enology and Viticulture. 2019. Vol. 70(3). Pp. 308–317. DOI: 10.5344/ajev.2019.18100.
34. Ćirković D., Matijašević S., Ćirković B., Laketić D., Jovanović Z., Kostić B., Bešlić Z., Sredojević M., Tešić Ž., Banjanac T., Gašić U. Influence of Different Defoliation Timings on Quality and Phenolic Composition of the Wines Produced from the Serbian Autochthonous Variety Prokupac (*Vitis vinifera* L.) // Horticulturae. 2022. Vol. 8. Article 296. DOI: 10.3390/horticulturae8040296.
35. Gutiérrez-Gamboa G., Zheng W., Martínez de Toda F. Current viticultural techniques to mitigate the effects of global warming on grape and wine quality: A comprehensive review // Food Research International. 2021. Vol. 139. Article 109946.
36. Mira de Orduña R. Climate change associated effects on grape and wine quality and production // Food Research International. 2010. Vol. 43(7). Pp. 1844–1855.
37. Buesa I., Romero-Azorín P., Escalona J.M., Intrigliolo D.S. Vineyard water balance and use. Academic Press, 2022. Pp. 105–123. DOI: 10.1016/B978-0-323-85150-3.00012-8.

38. Jackson R.S. Wine Science (Fifth Edition). Academic Press, 2020. Pp. 151–330. DOI: 10.1016/B978-0-12-816118-0.00004-0.
39. Гусейнов Ш.Н., Майбородин С.В. Продуктивность сорта винограда Кристалл при различных агротехнических воздействиях в Нижнем Придонье // Русский виноград. 2018. Т. 7. С. 126–133.
40. Дергунов А.В., Курденкова Е.К. Влияние культуры ведения винограда и агротехнических приемов на его урожайность и качество вина // Вестник Казанского государственного аграрного университета. 2021. Т. 16. №2(62). С. 11–15.
41. MacDonald R., Reitmeier C. Innovations in US Agriculture. Academic Press, 2017. Pp. 53–92. DOI: 10.1016/B978-0-12-804445-2.00003-X.
42. Pinu F.R., Villas-Boas S.G., Martin D. Pre-fermentative supplementation of fatty acids alters the metabolic activity of wine yeasts // Food Research International. 2019. Vol. 121. Pp. 835–844. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.01.005.
43. Lima M.M.M., Choy Y.Y., Tran J., Lydon M., Runnebaum R.C. Organic acids characterization: wines of Pinot noir and juices of 'Bordeaux grape varieties' // Journal of Food Composition and Analysis. 2022. Vol. 114. Article 104745. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104745.
44. Mas A., Portillo M.C. Strategies for microbiological control of the alcoholic fermentation in wines by exploiting the microbial terroir complexity: A mini-review // International Journal of Food Microbiology. 2022. Vol. 367. Article 109592. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2022.109592.
45. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К. Применение комплексного анализа при оценке качества винодельческой продукции // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2018. №5-6(365–366). С. 116–120.
46. Гниломедова Н.В., Аникина Н.С., Червяк С.Н. Дестабилизация вин. Кристаллообразование калиевых солей // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2019. Т. 21(3). С. 261–266.
47. Шейджен А.Х. Агрохимия. Ч. 5. Прикладная агрохимия: учеб. пособие. Краснодар, 2017. 860 с.
48. Laurent C., Oger B., Taylor J.A., Scholasch T., Metay A., Tisseyre B. A review of the issues, methods and perspectives for yield estimation, prediction and forecasting in viticulture // European Journal of Agronomy. 2021. Vol. 130. Article 126339. DOI: 10.1016/j.eja.2021.126339.
49. Greeff A.E., Robillard B., Du Toit W.J. Short- and long-term efficiency of carboxymethylcellulose (CMC) to prevent crystal formation in South African wine // Food Additives & Contaminants. 2012. Vol. 29. N9. Pp. 1374–1385. DOI: 10.1080/19440049.2012.694122.
50. Guise R., Filipe-Ribeiro L., Nascimento D., Bessa O., Nunes F.M., Cosme F. Comparison between different types of carboxymethylcellulose and other oenological additives used for white wine tartaric stabilization // Food Chemistry. 2014. Vol. 156. Pp. 250–257. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.01.081.
51. Colombo F., Lorenzo C.D., Casalegno C., Triulzi G., Marroncelli S., Biella S., Orgiu F., Restani P. Further experimental data supporting the safety of potassium polyaspartate used as a food additive in wine stabilization // BIO Web of Conferences. 2019. Vol. 12. Article 04009. DOI: 10.1051/bioconf/20191204009.
52. Low L.L., O'Neill B., Ford C., Godden J., Gishen M., Colby C. Economic evaluation of alternative technologies for tartrate stabilisation of wines // International Journal of Food Science & Technology. 2008. Vol. 43. Pp. 1202–1216. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2007.01591.x.
53. Noviello M., Gattullo C.E., Faccia M., Paradiso V.M., Gambacorta G. Application of natural and synthetic zeolites in the oenological field // Food Research International. 2021. Vol. 150. Article 110737. DOI: 10.1016/j.foodres.2021.110737.
54. Previtali P., Dokoozlian N.K., Pan B.S., Wilkinson K.L., Ford C.M. The effect of ripening rates on the composition of Cabernet Sauvignon and Riesling wines: Further insights into the sugar/flavor nexus // Food Chemistry. 2022. Vol. 373. Article 131406. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131406.
55. van Leeuwen C. The effect of the physical environment on vine growth, grape ripening, and wine sensory attributes // Managing Wine Quality (Second Edition). Woodhead Publishing, 2022. Pp. 341–393. DOI: 10.1016/B978-0-08-102067-8.00005-1.
56. Петров В.С., Алейникова Г.Ю., Мarmorштейн А.А. Агроэкологическое зонирование территории для оптимизации размещения сортов, устойчивого виноградарства и качественного виноделия: монография. Краснодар, 2020. 138 с.
57. Калмыкова Н.Н., Андреева В.Е., Калмыкова Е.Н., Гапонова Т.В. Сравнительный анализ содержания органических кислот в молодых винах из винограда сорта Цветочный, выращенного на разных типах почв // Виноградарство и виноделие. 2019. Т. 48. С. 58–59.
58. Агеева Н.М. Стабилизация виноградных вин. Теоретические аспекты и практические рекомендации. Краснодар, 2007. 360 с.
59. Younes M., Aquilina G., Castle L., Engel K.-H., Fowler P., Frutos Fernandez M.J. et al. Re-evaluation of l(+)-tartaric acid (E 334), sodium tartrates (E 335), potassium tartrates (E 336), potassium sodium tartrate (E 337) and calcium tartrate (E 354) as food additives // EFSA Journal. 2020. Vol. 18(3). Article e06030. DOI: 10.2903/j.efsa.2020.6030.
60. Lankhorst P.P., Voogt B., Tuinier R., Lefol B., Pellerin P., Virone C. Prevention of tartrate crystallization in wine by hydrocolloids: The mechanism studied by dynamic light scattering // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2017. Vol. 65(40). Pp. 8923–8929. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01854.
61. Coulter A.D., Holdstock M.G., Cowey G.D., Simos C.A., Smith P.A., Wilkes E.N. Potassium bitartrate crystallisation in wine and its inhibition // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2015. Vol. 21. Pp. 627–641. DOI: 10.1111/ajgw.12194.

62. Bosso A., Motta S., Panero L., Lucini S., Guaita M. Use of potassium polyaspartate for stabilization of potassium bitartrate in wines: influence on colloidal stability and interactions with other additives and enological practices // *Journal of Food Science*. 2020. Vol. 85. Pp. 2406–2415. DOI: 10.1111/1750-3841.15342.
63. Bosso A., Panero L., Petrozziello M., Sollazzo M., Asproudi A., Motta S., Guaita M. Use of polyaspartate as inhibitor of tartaric precipitations in wines // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 185. Pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.099.
64. Filipe-Ribeiro L., Milheiro J., Guise R., Vilamarim R., Fraga J.B., Martins-Gomes C., Nunes F.M., Cosme F. Efficiency of carboxymethylcellulose in red wine tartaric stability: Effect on wine phenolic composition, chromatic characteristics and colouring matter stability // *Food Chemistry*. 2021. Vol. 360. Article 129996. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129996.
65. Cortiella M.G., Úbeda C., Covarrubias J.I., Peña-Neira Á. Chemical, physical, and sensory attributes of Sauvignon blanc wine fermented in different kinds of vessels // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2020. Vol. 66. Article 102521. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102521.
66. Lankhorst P.P., Voogt B., Tuinier R., Lefol B., Pellerin P., Virone C. Prevention of tartrate crystallization in wine by hydrocolloids: The mechanism studied by dynamic light scattering // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017. Vol. 65(40). Pp. 8923–8929. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01854.
67. Andreeva V., Kashparova V., Chernysheva D., Tokarev D., Kataria Y. Stabilization of wines with polymers and new bio-based carbon materials // *BIO Web Conf*. 2021. Vol. 34. Article 06014. DOI: 10.1051/bioconf/20213406014.
68. Moreno J., Peinado R. Chap. 15 – Precipitation Equilibria in Wine // *Enological Chemistry*. Academic Press, 2012. Pp. 253–269. DOI: 10.1016/B978-0-12-388438-1.00015-7.
69. Mierczynska-Vasilev A., Smith P.A. Knowledge and challenges in wine clarification // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 2015. Vol. 21. Pp. 615–626. DOI: 10.1111/ajgw.12198.
70. Bekker M.Z., Day M.P., Smith P.A. Changes in Metal Ion Concentrations in a Chardonnay Wine Related to Oxygen Exposure during Vinification // *Molecules*. 2019. Vol. 24(8). Article 1523. DOI: 10.3390/molecules24081523.
71. Polat S., Aytan-Goze E., Sayan P. Effects of amino acids on the crystallization of calcium tartrate tetrahydrate // *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67(3). Pp. 842–852. DOI: 10.17344/acsi.2020.5814.
72. Swain J., Panda P.K., Tripathy B.C., Sahu R. Introduction to chemistry of metal-organic frameworks // *Electrochemical Applications of Metal-Organic Frameworks*. Elsevier, 2022. Pp. 1–16. DOI: 10.1016/B978-0-323-90784-2.00006-X.
73. Справочник по растворимости. М., Л., 1961. Т. 1-1. 960 с.
74. Seidell A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. New York: D. Van Nostrand Company, 1940. Vol. 1. Pp. 250–252, 702–706.
75. Armarego W.L.F. Purification of Inorganic and Metal-Organic Chemicals // *Purification of Laboratory Chemicals (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, 2017. Pp. 635–770. DOI: 10.1016/B978-0-12-805457-4.50004-5.
76. Bajul A., Gerbaud V., Teychene S., Devatine A., Bajul G. Effect of carboxymethylcellulose on potassium bitartrate crystallization on model solution and white wine // *Journal of Crystal Growth*. 2017. Vol. 472. Pp. 54–63. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.03.024.
77. Храпов А.А., Агеева Н.М. Анализ влияния соотношений противоионов, обуславливающих образование кристаллических помутнений в винах, на их стабильность // *Оценка качества и безопасность потребительских товаров: материалы III Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых*. Иркутск, 2021. Вып. 15. С. 152–155.
78. Darriet P., Stamatopoulos P. Botrytized wines // *Managing Wine Quality (Second Edition)*. Woodhead Publishing, 2022. Pp. 669–715. DOI: 10.1016/B978-0-08-102065-4.00003-1.
79. Owoyemi A., Lapidot O., Kochanek B., Zahavi T., Salzer Y., Porat R., Lichter A. Sour rot in the vineyard is an indicator of Botrytis rot in grapes after storage // *Postharvest Biology and Technology*. 2022. Vol. 191. Article 111980. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2022.111980.
80. Sturza R., Covaci E. Tartaric stabilization of young wines and thermodynamic indices of stability // *Revue Roumaine de Chimie*. 2015. Vol. 60(11–12). Pp. 1019–1024.
81. Longo E., Rossetti F., Merkyte V., Obiedzińska A., Boselli E. Selective binding of potassium and calcium ions to novel cyclic proanthocyanidins in wine by high-performance liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry // *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2018. Vol. 32. Pp. 1637–1642. DOI: 10.1002/rcm.8221.
82. Henriques P., Brites Alves A.M., Rodrigues M., Geraldes V. Controlled freeze-thawing test to determine the degree of deionization required for tartaric stabilization of wines by electrodialysis // *Food Chemistry*. 2019. Vol. 278. Pp. 84–91. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.11.043.

Поступила в редакцию 19 сентября 2022 г.

После переработки 20 января 2023 г.

Принята к публикации 14 марта 2023 г.

Для цитирования: Храпов А.А., Агеева Н.М., Шелудько О.Н., Тихонова А.Н., Чемисова Л.Э., Антоненко М.В. Источники и природа кристаллических помутнений вин // *Химия растительного сырья*. 2023. №2. С. 55–69. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211882.

Khrapov A.A.* , Ageeva N.M., Sheludko O.N., Tikhonova A.N., Chemisova L.E., Antonenko M.V. SOURCES AND NATURE OF CRYSTALLINE TURBIDITY OF WINES

North Caucasian Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture, Wine-making, 40-letiya Pobedy st., 39, Krasnodar, 350901(Russia), e-mail: hrpov-anton@bk.ru

Introduction. Crystal turbidity in wines is a widespread problem of the wine industry. Violation of the stability and presentation of finished products due to the formation of turbidity and precipitation leads to significant losses of wineries. In various years, up to 25% of all wines produced are prone to the formation of crystalline turbidity. The purpose of this work was to generalize data on the sources of crystalline turbidity, their nature, physico-chemical properties, as well as on the physico-chemical parameters of wine that affect the formation and dissolution of crystalline turbidities.

Objects and methods of research. Domestic and foreign scientific literature on the subject of the study. The analysis, systematization and generalization of the obtained data were used as research methods.

Results and their discussion. The paper presents the main sources of the components of crystalline turbidity, types of crystalline turbidity, their brief characteristics are given, their nature and physico-chemical properties are described, data on the main physico-chemical indicators of wine that influence the formation and dissolution of crystalline turbidity are given. The biological significance, transport and transformation of the components of crystalline turbidities in the grape-must-wine series are described in detail.

Conclusions. At the moment, crystalline turbidity of wines, despite a significant number of ways to control, predict their formation and technological methods to combat them, remain one of the main causes of instability and marketability of wine products. To solve the problem of the formation of crystalline turbidity, it is necessary to conduct a deep fundamental study of their properties, as well as factors influencing their formation and sedimentation in the conditions of a multicomponent composition of wine. The results of the review presented in this article will allow enterprises to develop new approaches in the cultivation and processing of grapes.

Keywords: grapes, wine, quality, stability, turbidity, crystal formation, solubility, potassium, organic acids, physico-chemical properties.

References

1. Kosseva M.R., Joshi V.K., Panesar P.S. *Science and Technology of Fruit Wine Production*. Academic Press, 2017, pp. 295–461. DOI: 10.1016/B978-0-12-800850-8.00007-7.
2. Comuzzo P., Battistutta F., Morata A. *Red Wine Technology*. Academic Press, 2019, pp. 17–34. DOI: 10.1016/B978-0-12-814399-5.00002-5.
3. Khrapov A.A., Ageyeva N.M. *Izvestiya VUZov. Pishchevaya tekhnologiya*, 2016, no. 4, pp. 119–122. (in Russ.).
4. Lasanta C., Gómez J. *Trends in Food Science and Technology*, 2012, vol. 28(1), pp. 52–59.
5. Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesytova A.V., Yermikhina M.V., Ryabinina O.V. «Magarach». *Vinogradarstvo i vinodeliye*, 2020, vol. 22(1), pp. 69–72. DOI: 10.35547/iM.2020.22.1.014. (in Russ.).
6. Gerzhikova V.G., Chervyak S.N., Pogorelov D.Yu., Mikheyeva L.A., Shcherbina V.A. «Magarach». *Vinogradarstvo i vinodeliye*, 2016, no. 3, pp. 25–27. (in Russ.).
7. Rogiers S.Y., Coetzee Z.A., Walker R.R., Deloire A., Tyerman S.D. *Frontiers in Plant Science*, 2017, vol. 8, p. 1629.
8. Andreyeva V.Ye., Kalmykova N.N., Kalmykova Ye.N., Gaponova T.V. «Magarach». *Vinogradarstvo i vinodeliye*, 2018, no. 3(105), pp. 67–68. (in Russ.).
9. Smirnov K.V., Maltabar L.M., Radzhabov A.K., Matuzok N.V., Troshin L.P. *Vinogradarstvo: uchebnik*. [Viticulture: textbook]. Moscow, 2017, 500 p. (in Russ.).
10. Cosme F., Vilela A., Jordão A.M. *Advances in Chemistry Research*, 2017, vol. 40, pp. 198–216.
11. Gránásy L., Tóth G.I., Warren J.A., Podmaniczky F., Tegze G., Rátkai L., Pusztai T. *Progress in Materials Science*, 2019, vol. 106, article 100569. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.05.002.
12. Gavezzotti A. *Theoretical and Computational Chemistry*. Elsevier, 2021, vol. 20, pp. 201–229. DOI: 10.1016/B978-0-12-823747-2.00004-4.
13. Gerbaud V., Gabas N., Blouin J., Pellerin P., Moutounet M. *Journal international des sciences de la vigne et du vin*, 1997, vol. 31, no. 2, pp. 65–83.
14. Lambri M., Colangelo D., Dordoni R., De Faveri D.M. *Food research international*, 2014, vol. 62, pp. 441–447.
15. Zhao Q., Du G., Wang S., Zhao P., Cao X., Cheng C., Liu H., Xue Y., Wang X. *Food Chemistry*, 2023, vol. 403, article 134385. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134385.
16. Cosme F., Vilela A., Jordão A.M. *Advances in Chemistry Research*, 2017, vol. 40, pp. 198–216.
17. Keller M. *The Science of Grapevines. Third Edition*. Academic press, 2020. 542 p.
18. Zoecklein B.W., Gump B.H. *Technology and Nutrition, Managing Wine Quality (Second Edition)*. Woodhead Publishing, 2022, pp. 135–185. DOI: 10.1016/B978-0-08-102067-8.00003-8.
19. Sprenger S., Hirn S., Dietrich H., Will F. *European Food Research and Technology*, 2015, vol. 241(6), pp. 785–791. DOI: 10.1007/s00217-015-2503-1.
20. Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkel R.E. *Principles and practices of winemaking*. Springer Science & Business Media, 2013, 604 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-6255-6.
21. Walker R.R., Blackmore D.H. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2012, vol. 18, pp. 183–193. DOI: 10.1111/j.1755-0238.2012.00189.x.

* Corresponding author.

22. Bonada M., Catania A.A., Gambetta J.M., Petrie P.R. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2021, vol. 27, pp. 491–507. DOI: 10.1111/ajgw.12506.
23. Kravchenko R.V., Soboleva Yu.V. *Colloquium-journal*, 2018, no. 12(22), pp. 17–18. (in Russ.).
24. Véstia J., Barroso J.M., Ferreira H., Gaspar L., Rato A.E. *Food Chemistry*, 2019, vol. 276, pp. 71–76. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.09.116.
25. *Organicheskiye kisloty* [Organic acids]. URL: <https://vinograd.info/> (in Russ.).
26. Torres R.L., De La Fuente Lloreda M., Gonzalez P.J., García-Gutierrez J.R.L., Trujillo P.B. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2018, vol. 24(4), pp. 439–449. DOI: 10.1111/ajgw.12359.
27. Ribereau-Gayon P., Yves G., Maujean A., Dubourdieu D. *Handbook of Enology*. John Wiley & Sons, 2006, vol. 2, pp. 369–386.
28. Bopp C., Jara-Rojas R., Bravo-Ureta B., Engler A. *Agricultural Water Management*, 2022, vol. 271, article 107766. DOI: 10.1016/j.agwat.2022.107766.
29. Reynolds A.G. *Viticultural and vineyard management practices and their effects on grape and wine quality // Food Science, Technology and Nutrition, Managing Wine Quality (Second Edition)*. Woodhead Publishing, 2022, pp. 443–539. DOI: 10.1016/B978-0-08-102067-8.00012-9.
30. Blotevogel S., Schreck E., Laplanche C., Besson P., Saurin N., Audry S., Viers J., Oliva P. *Food Chemistry*, 2019, vol. 298, article 125033. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125033.
31. Butnariu M., Butu A. *Quality Control in the Beverage Industry*. Academic Press, 2019, pp. 385–417. DOI: 10.1016/B978-0-12-816681-9.00011-4.
32. Acimovic D., Tozzini L., Green A., Sivilotti P., Sabbatini P. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2016, vol. 22(3), pp. 399–408. DOI: 10.1111/ajgw.12235.
33. Smith M.S., Centinari M. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2019, vol. 70(3), pp. 308–317. DOI: 10.5344/ajev.2019.18100.
34. Ćirković D., Matijašević S., Ćirković B., Laketić D., Jovanović Z., Kostić B., Bešlić Z., Sredojević M., Tešić Ž., Banjanac T., Gašić U. *Horticulturae*, 2022, vol. 8, article 296. DOI: 10.3390/horticulturae8040296.
35. Gutiérrez-Gamboa G., Zheng W., Martínez de Toda F. *Food Research International*, 2021, vol. 139, article 109946.
36. Mira de Orduña R. *Food Research International*, 2010, vol. 43(7), pp. 1844–1855.
37. Buesa I., Romero-Azorín P., Escalona J.M., Intrigliolo D.S. *Vineyard water balance and use*. Academic Press, 2022, pp. 105–123. DOI: 10.1016/B978-0-323-85150-3.00012-8.
38. Jackson R.S. *Wine Science (Fifth Edition)*. Academic Press, 2020, pp. 151–330. DOI: 10.1016/B978-0-12-816118-0.00004-0.
39. Guseynov Sh.N., Mayborodin S.V. *Russkiy vinograd*, 2018, vol. 7, pp. 126–133. (in Russ.).
40. Dergunov A.V., Kurdenkova Ye.K. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2021, vol. 16, no. 2(62), pp. 11–15. (in Russ.).
41. MacDonald R., Reitmeier C. *Innovations in US Agriculture*. Academic Press, 2017, pp. 53–92. DOI: 10.1016/B978-0-12-804445-2.00003-X.
42. Pinu F.R., Villas-Boas S.G., Martin D. *Food Research International*, 2019, vol. 121, pp. 835–844. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.01.005.
43. Lima M.M.M., Choy Y.Y., Tran J., Lydon M., Runnebaum R.C. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, vol. 114, article 104745. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104745.
44. Mas A., Portillo M.C. *International Journal of Food Microbiology*, 2022, vol. 367, article 109592. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2022.109592.
45. Sheludko O.N., Strizhov N.K. *Izvestiya VUZov. Pishchevaya tekhnologiya*, 2018, no. 5-6(365-366), pp. 116–120. (in Russ.).
46. Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Chervyak S.N. «Magarach». *Vinogradarstvo i vinodeliye*, 2019, vol. 21(3), pp. 261–266. (in Russ.).
47. Sheudzhen A.Kh. *Agrokimiya. Ch. 5. Prikladnaya agrokimiya: ucheb. posobiye*. [Agrochemistry. Part 5. Applied agricultural chemistry: textbook. allowance]. Krasnodar, 2017, 860 p. (in Russ.).
48. Laurent C., Oger B., Taylor J.A., Scholasch T., Metay A., Tisseyre B. *European Journal of Agronomy*, 2021, vol. 130, article 126339. DOI: 10.1016/j.eja.2021.126339.
49. Greeff A.E., Robillard B., Du Toit W.J. *Food Additives & Contaminants*, 2012, vol. 29, no. 9, pp. 1374–1385. DOI: 10.1080/19440049.2012.694122.
50. Guise R., Filipe-Ribeiro L., Nascimento D., Bessa O., Nunes F.M., Cosme F. *Food Chemistry*, 2014, vol. 156, pp. 250–257. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.01.081.
51. Colombo F., Lorenzo C.D., Casalegno C., Triulzi G., Marroncelli S., Biella S., Orgiu F., Restani P. *BIO Web of Conferences*, 2019, vol. 12, article 04009. DOI: 10.1051/bioconf/20191204009.
52. Low L.L., O'Neill B., Ford C., Godden J., Gishen M., Colby C. *International Journal of Food Science & Technology*, 2008, vol. 43, pp. 1202–1216. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2007.01591.x.
53. Noviello M., Gattullo C.E., Faccia M., Paradiso V.M., Gambacorta G. *Food Research International*, 2021, vol. 150, article 110737. DOI: 10.1016/j.foodres.2021.110737.
54. Previtali P., Dokoozlian N.K., Pan B.S., Wilkinson K.L., Ford C.M. *Food Chemistry*, 2022, vol. 373, article 131406. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131406.
55. van Leeuwen C. *Managing Wine Quality (Second Edition)*. Woodhead Publishing, 2022, pp. 341–393. DOI: 10.1016/B978-0-08-102067-8.00005-1.

56. Petrov V.S., Aleynikova G.Yu., Marmorshteyn A.A. *Agroekologicheskoye zonirovaniye territorii dlya optimizatsii razmeshcheniya sortov, ustoychivogo vinogradarstva i kachestvennogo vinodeliya: monografiya*. [Agro-ecological zoning of the territory to optimize the placement of varieties, sustainable viticulture and quality winemaking: monograph]. Krasnodar, 2020, 138 p. (in Russ.).
57. Kalmykova N.N., Andreyeva V.Ye., Kalmykova Ye.N., Gaponova T.V. *Vinogradarstvo i vinodeliye*, 2019, vol. 48, pp. 58–59. (in Russ.).
58. Ageyeva N.M. Stabilizatsiya vinogradnykh vin. Teoreticheskiye aspekty i prakticheskiye rekomendatsii. [Stabilization of grape wines. Theoretical aspects and practical recommendations]. Krasnodar, 2007, 360 p. (in Russ.).
59. Younes M., Aquilina G., Castle L., Engel K.-H., Fowler P., Frutos Fernandez M.J. et al. *EFSA Journal*, 2020, vol. 18(3), article e06030. DOI: 10.2903/j.efsa.2020.6030.
60. Lankhorst P.P., Voogt B., Tuinier R., Lefol B., Pellerin P., Virone C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, vol. 65(40), pp. 8923–8929. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01854.
61. Coulter A.D., Holdstock M.G., Cowey G.D., Simos C.A., Smith P.A., Wilkes E.N. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2015, vol. 21, pp. 627–641. DOI: 10.1111/ajgw.12194.
62. Bosso A., Motta S., Panero L., Lucini S., Guaita M. *Journal of Food Science*, 2020, vol. 85, pp. 2406–2415. DOI: 10.1111/1750-3841.15342.
63. Bosso A., Panero L., Petrozziello M., Sollazzo M., Asproudi A., Motta S., Guaita M. *Food Chemistry*, 2015, vol. 185, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.099.
64. Filipe-Ribeiro L., Milheiro J., Guise R., Vilamarim R., Fraga J.B., Martins-Gomes C., Nunes F.M., Cosme F. *Food Chemistry*, 2021, vol. 360, article 129996. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129996.
65. Cortiella M.G., Úbeda C., Covarrubias J.I., Peña-Neira Á. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, vol. 66, article 102521. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102521.
66. Lankhorst P.P., Voogt B., Tuinier R., Lefol B., Pellerin P., Virone C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, vol. 65(40), pp. 8923–8929. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01854.
67. Andreeva V., Kashparova V., Chernysheva D., Tokarev D., Kataria Y. *BIO Web Conf.*, 2021, vol. 34, article 06014. DOI: 10.1051/bioconf/20213406014.
68. Moreno J., Peinado R. *Enological Chemistry*. Academic Press, 2012, pp. 253–269. DOI: 10.1016/B978-0-12-388438-1.00015-7.
69. Mierczynska-Vasilev A., Smith P.A. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2015, vol. 21, pp. 615–626. DOI: 10.1111/ajgw.12198.
70. Bekker M.Z., Day M.P., Smith P.A. *Molecules*, 2019, vol. 24(8), article 1523. DOI: 10.3390/molecules24081523.
71. Polat S., Aytan-Goze E., Sayan P. *Acta Chimica Slovenica*, 2020, vol. 67(3), pp. 842–852. DOI: 10.17344/acsi.2020.5814.
72. Swain J., Panda P.K., Tripathy B.C., Sahu R. *Electrochemical Applications of Metal-Organic Frameworks*. Elsevier, 2022, pp. 1–16. DOI: 10.1016/B978-0-323-90784-2.00006-X.
73. *Spravochnik po rastvorimosti*. [Handbook of solubility]. Moscow, Leningrad, 1961, vol. 1-1, 960 p.
74. Seidell A. *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*. New York, 1940, vol. 1, pp. 250–252, 702–706.
75. Armarego W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 635–770. DOI: 10.1016/B978-0-12-805457-4.50004-5.
76. Bajul A., Gerbaud V., Teychene S., Devatine A., Bajul G. *Journal of Crystal Growth*, 2017, vol. 472, pp. 54–63. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.03.024.
77. Khrapov A.A., Ageyeva N.M. *Otsenka kachestva i bezopasnost' potrebitel'skikh tovarov: materialy III Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchenykh*. [Assessment of the quality and safety of consumer goods: materials of the III All-Russian Scientific and Practical Conference of Young Scientists]. Irkutsk, 2021, no. 15, pp. 152–155. (in Russ.).
78. Darriet P., Stamatopoulos P. *Managing Wine Quality (Second Edition)*. Woodhead Publishing, 2022, pp. 669–715. DOI: 10.1016/B978-0-08-102065-4.00003-1.
79. Owoyemi A., Lapidot O., Kochanek B., Zahavi T., Salzer Y., Porat R., Lichter A. *Postharvest Biology and Technology*, 2022, vol. 191, article 111980. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2022.111980.
80. Sturza R., Covaci E. *Revue Roumaine de Chimie*, 2015, vol. 60(11–12), pp. 1019–1024.
81. Longo E., Rossetti F., Merkyte V., Obiedzińska A., Boselli E. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, 2018, vol. 32, pp. 1637–1642. DOI: 10.1002/rcm.8221.
82. Henriques P., Brites Alves A.M., Rodrigues M., Geraldes V. *Food Chemistry*, 2019, vol. 278, pp. 84–91. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.11.043.

Received September 19, 2022

Revised January 20, 2023

Accepted March 14, 2023

For citing: Khrapov A.A., Ageyeva N.M., Sheludko O.N., Tikhonova A.N., Chemisova L.E., Antonenko M.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 55–69. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211882.

