ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-3-2382
https://elibrary.ru/VWDFAH

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Идентификация кристаллов тартратных солей в составе осадка вин

Н. В. Гниломедова[1,*], Н. С. Аникина[1], А. В. Весютова[1], В. А. Олейникова[1], В. М. Гавриш[2], Т. В. Чайка[2]

[1] *Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН, Ялта, Россия*

[2] *Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия*

Поступила в редакцию: 22.02.2022
Принята после рецензирования: 17.03.2022
Принята к публикации: 05.04.2022

**Н. В. Гниломедова: 231462@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1784-2370*
Н. С. Аникина: https://orcid.org/0000-0001-5682-3426
А. В. Весютова: https://orcid.org/0000-0003-3815-5756
В. А. Олейникова: https://orcid.org/0000-0002-0252-8904
В. М. Гавриш: https://orcid.org/0000-0003-2009-5812
Т. В. Чайка: https://orcid.org/0000-0002-5549-2415

© Н. В. Гниломедова, Н. С. Аникина, А. В. Весютова, В. А. Олейникова, В. М. Гавриш, Т. В. Чайка, 2022

Аннотация.
Одной из проблем винодельческой отрасли является выпадение в винах кристаллического осадка гидротартрата калия, реже – тартрата кальция. Идентификация кристаллов необходима для установления причин их формирования, а также принятия технологических решений по обработке вин. Целью работы являлось исследование морфологических особенностей солей винной кислоты калия и кальция методами микроскопии, а также разработка системы дескрипторов для характеристики их кристаллов.
Объектами исследования являлись осадки, образованные в винах естественным образом на протяжении 6 месяцев после окончания брожения, а также при провокации кристаллизации путем охлаждения вина до температуры, близкой к точке замерзания. Были изучены кристаллические осадки 105 образцов белых и красных вин. Микроскопирование проводилось на оптическом микроскопе Микмед-5 и сканирующем электронном микроскопе PHENOMproX. Идентификацию катионов в составе кристаллов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии, а также по качественной реакции с сульфат-анионом в кислой среде.
Установлено, что для гидротартрата калия свойственно соосаждение коллоидных веществ. Это приводит к нарушению кристаллической решетки и обуславливает такие признаки, как окрашивание в цвет вина, полиморфизм (усеченно-элипсовидная → ланцетовидная → ромбовидная → геометрически неправильная формы), шероховатость поверхности и оптическая непрозрачность. Выраженность признаков усиливается по мере роста кристалла (3–350 мкм). Тартрат кальция характеризуется отсутствием эволюционных изменений, морфологическим однообразием, бесцветностью и прозрачностью, гладкостью граней и четкостью ребер, независимо от размеров кристалла (1–150 мкм) и особенностей химического состава вина.
Проведена систематизация морфологических особенностей кристаллов виннокислых солей, образующихся в винах. Полученные сведения являются важным элементом технохимического контроля при диагностике причин дестабилизации вин и могут быть рекомендованы как методический материал для дальнейших научных исследований, а также для применения в отраслевых лабораториях и профильных образовательных учреждениях.

Ключевые слова. Технохимический контроль, кристаллическая дестабилизация, битартрат калия, тартрат кальция, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, виноделие

Для цитирования: Идентификация кристаллов тартратных солей в составе осадка вин / Н. В. Гниломедова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2022. Т. 52. № 3. С. 490–499. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-3-2382

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-3-2382
https://elibrary.ru/VWDFAH

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Identifying Tartrate Salt Crystals in Wine Sediment

Nonna V. Gnilomedova[1,*], Nadezhda S. Anikina[1], Antonina V. Vesyutova[1], Veronika A. Oleinikova[1], Vladimir M. Gavrish[2], Tatyana V. Chayka[2]

[1] *All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking "Magarach" of the RAS, Yalta, Russia*

[2] *Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

Received: 22.02.2022
Revised: 17.03.2022
Accepted: 05.04.2022

**Nonna V. Gnilomedova: 231462@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1784-2370*
Nadezhda S. Anikina: https://orcid.org/0000-0001-5682-3426
Antonina V. Vesyutova: https://orcid.org/0000-0003-3815-5756
Veronika A. Oleinikova: https://orcid.org/0000-0002-0252-8904
Vladimir M. Gavrish: https://orcid.org/0000-0003-2009-5812
Tatyana V. Chayka: https://orcid.org/0000-0002-5549-2415

© N.V. Gnilomedova, N.S. Anikina, A.V. Vesyutova, V.A. Oleinikova, V.M. Gavrish, T.V. Chayka, 2022

Abstract.
Crystalline sediment of potassium hydrotartrate and calcium tartrate in wines is a major problem of wine industry. Reliable identification of crystals can establish the cause of their formation and facilitate appropriate technological solutions. The research objective was to study the morphological features of potassium and calcium salts of tartaric acid via microscopy.
The study featured natural crystal sediments that developed in 105 samples of white and red wines over six months after the end of fermentation, as well as when crystallization was provoked by freezing. The microscopic examination involved a Micmed-5 optical microscope and a PHENOMproX scanning electron microscope. Identification of cations in the composition of crystals followed the method of energy-dispersive spectroscopy, as well as the method of quality reaction with sulfate-anion in acidic medium.
Co-precipitation of colloidal substances was typical of potassium hydrotartrate. It violated the crystal lattice construction and determined the wine color, polymorphism (truncated ellipsoid → lanceolar → rhomboid → geometrically irregular shapes), surface roughness, and optical opacity. The expressiveness increased with the crystal growth (3–350 μm). Calcium tartrate demonstrated no evolutionary changes; it was morphologically uniform, colorless, and transparent. Its crystals had smooth faces and clear edges, regardless of their size (1–150 μm) and the chemical composition of wine.
The research systemized the morphological features of tartrate crystals formed in wines. The obtained results are important for the technochemical control in the process of destabilization diagnosis. The data can be recommended for further studies in applied research laboratories and institutes.

Keywords. Technochemical control, crystalline destabilization, potassium bitartrate, calcium tartrate, electronic microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, winemaking

For citation: Gnilomedova NV, Anikina NS, Vesyutova AV, Oleinikova VA, Gavrish VM, Chayka TV. Identifying Tartrate Salt Crystals in Wine Sediment. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(3):490–499. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-3-2382

Введение

Одним из основных моментов технохимического контроля в виноделии является обеспечение гарантированного качества готовой продукции. В случае недостаточно эффективной технологической обработки или нарушений условий хранения некоторые компоненты вина приводят к формированию осадка в бутилированном вине [1–5]. В винах процесс образования кристаллов происходит за счет образования гидротартрата калия (взаимодействие ионов калия и винной кислоты, диссоциированной по первой ступени), реже – за счет тетрагидротартрата кальция (взаимодействие ионов кальция и винной кислоты, диссоциированной по второй ступени). Это объясняется особенностями химического состава вин: содержание калия превышает содержание кальция в 5–10 раз, гидротартрат-аниона, по сравнению с тартрат-анионом, – в 10–20 раз, а также быстрым

реагированием калиевой соли на понижение температурного фона [6–8].

Достоверное определение катиона в составе соли, образовавшей осадок вин, необходимо специалистам для установления причин, повлекших потерю растворимости тартратов, и принятия соответствующих технологических решений по устранению проблемы.

Наиболее доступным методом анализа осадков вин в условиях неспециализированной лаборатории является оптическая микроскопия. Она дает представление о форме, цвете и прозрачности объекта за счет проходящего луча света. Наличие соответствующего оборудования и программного обеспечения делает возможным проведение измерений и получение цифрового изображения предметов, находящихся в поле зрения. Однако информативность данного вида исследований ограничена относительно невысокой разрешающей способностью оптического микроскопа. В практике аналитических исследований топологии поверхности и микрообъектов, в частности кристаллов, все большее распространение получает сканирующая электронная микроскопия. Она дает не только трехмерное отображение кристаллов, но и четкий микрорельеф при увеличении в тысячи раз [9, 10]. Однако повсеместное распространение данного высокотехнологичного решения, в том числе на винодельческих предприятиях, ограничивается высокой стоимостью оборудования.

В чистых растворах все образованные кристаллы имеют типичную для конкретного соединения морфологию. Их размер зависит от скорости и длительности процесса формирования. Вино является сложной химической системой, в которой на процесс кристаллообразования способно оказывать влияние значительное количество веществ. Коллоидные вещества вина (полисахариды, белки, фенольные вещества) могут препятствовать развитию кристаллов гидротартрата калия, приводя к нарушению их морфологии и укорочению оси роста [11, 12]. Причем в красных винах возможно образование окрашенных кристаллов искаженной формы, по сравнению с белыми, за счет более высокого содержания высокомолекулярных компонентов.

Несмотря на подробное изучение калиевой соли винной кислоты, в современной научной литературе недостаточно внимания уделяется описанию кальциевой соли в винных осадках. Имеющаяся информация по влиянию различных веществ на внешнее строение тартрата кальция и способам блокирования роста кристаллов противоречива и недостаточна для применения в винодельческой практике. Работы по изучению тартрата кальция представляют определенный интерес вне сферы виноделия, т. к. это вещество широко используется в фармацевтике, а также в различных областях науки и техники [12–16]. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что наличие аминокислот (концентрация 50–200 мг/дм^3) в среде, как и в случае гидротартрата калия, приводит к укорочению оси роста и формированию ромбовидных и пирамидальных кристаллов, по сравнению с чистым раствором, в котором образуются кристаллы длиннопризматической формы [12]. Оригинальные результаты получены методом стереомикроскопии. Она позволила обнаружить кристаллы тартрата кальция в пищевом тракте виноградной цикадки (*Empoasca vitis*) – насекомого, питающегося соком виноградного растения [15]. Форма и размер этих включений (в среднем длина составляла 87 мкм, ширина – 46 мкм) характерны для тартрата кальция, присутствующего в осадках вин. Это свидетельствует о типичности морфологии кристаллов кальциевой соли винной кислоты, полученных в разных условиях. Учитывая, что многие представленные в литературе данные получены на средах, достаточно отдаленных от химического состава вина, необходимы дополнительные исследования. Они позволят экстраполировать установленные закономерности на технологические процессы винодельческой промышленности.

В технохимическом контроле в виноделии отсутствует общепринятый терминологический аппарат для визуального описания картины микроскопирования. Характеристика специфики морфологии кристаллов субъективна и зависит от профессионального опыта и навыков специалиста. Это затрудняет получение достоверных выводов, необходимых для принятия соответствующих решений в области как технологических приемов обработки виноматериалов, так и нормоконтроля готовой продукции, что требует систематизации и обобщения информации по особенностям кристаллизации виннокислых солей калия и кальция.

Целью данной работы являлась разработка системы идентификации образовавшихся в вине кристаллов гидротартрата калия и тартрата кальция на основе результатов оптической и электронной микроскопии.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись кристаллические осадки, сформировавшиеся в винах в результате выпадения виннокислых солей калия и кальция в виноматериалах. Образцами сравнения служили промышленные препараты гидротартрата калия (Potassium bitartrate, «DVSA», Аргентина) и тартрата кальция (Calci-contact, «Erbslöh», Германия), применяемые в виноделии для обработки вин.

Вина были выработаны в условиях микровиноделия и промышленного производства. Исследования проводили в период 2018–2021 гг. Общий объем выборки составил 105 белых и красных образцов,

полученных из винограда европейских технических сортов, произрастающих на территории полуострова Крым.

Переработка винограда предусматривала ряд технологических этапов: по белому способу – гребнеотделение и дробление винограда, отделение сусла, сульфитация (75 мг/л SO_2), отстаивание, брожение (дрожжи из Коллекции микроорганизмов виноделия «Магарач»), дображивание и осветление; по красному способу – гребнеотделение и дробление винограда, сульфитация (75 мг/л SO_2), брожение мезги (дрожжи из Коллекции микроорганизмов виноделия «Магарач») до 1/3 остаточных сахаров, отделение сусла, дображивание и осветление.

Специфику кристаллизации виннокислых солей в винах изучали в условиях естественного (неиндуцированного) образования. Образцы вин закладывались на хранение в стеклянных баллонах объемом 3 л при температуре 14 ± 2 °С. Сформировавшийся осадок отбирали для анализа через 1, 3, 6 месяцев после завершения брожения. Провокацию кристаллизации проводили путем охлаждения образцов до температуры, близкой к точке замерзания. Для этого 100 см^3 вина наливали в стеклянные флаконы с завинчивающейся крышкой и помещали в морозильную камеру при температуре –4 ± 0,5 °С на 3 суток. Кристаллы микроскопировали каждые 24 ч.

Для анализа кристаллов, независимо от условий их образования, пипеткой отбирали пробы в трех точках осадочного слоя вина и объединяли. Затем анализировали усредненную пробу, полученную из каждого образца.

Визуальную оценку кристаллического осадка и его словесное описание проводили при просмотре стеклянного сосуда с вином в свете щелевого фонаря, а также после получения микропрепарта (на предметном стекле). Отмечали такие характеристики, как блеск, окрашивание и срощенность кристаллов, наличие коркообразного слоя.

Исследование кристаллических осадков методом прямой оптической микроскопии проводили на микроскопе Микмед-5 (АО «ЛОМО», Россия) с системой визуализации и программным обеспечением Image Scope M. на базе Всероссийского национального научно-исследовательского института виноградарства и виноделия «Магарач» РАН (Ялта). Выделенный осадок просматривали в капле вина без покровного стекла. Излишки жидкости предварительно удаляли с предметного стекла фильтровальной бумагой. Изучение каждой пробы осуществляли не менее чем в десяти полях зрения.

Изучение кристаллов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на приборе PHENOMproX («Phenom-World B.V.», Нидерланды) на базе научно-образовательного центра «Перспективные технологии и материалы» Севастопольского государственного университета (Севастополь). Технические параметры: максимальное увеличение – ×150 000, разрешение – 8 нм, ускоряющее напряжение – 5, 10, 15 кВ. В качестве подложки для изучаемого образца использовали двустороннюю липкую углеродную пластину (диаметр 10 мм). Пробоподготовка осадка для анализа методом сканирующей электронной микроскопии, разработанная нами ранее, предполагала 3-х кратное его отмывание этиловым спиртом от органических веществ вина с дальнейшим высушиванием на воздухе.

Элементный состав определяли методом энергодисперсионной спектроскопии. В модификацию электронного микроскопа интегрирован энергодисперсионный рентгеновский спектрометр с кремниевым дрейфовым детектором, охлаждаемым элементом Пельтье. С помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Обработка спектра излучения осуществлялась с помощью программы Element Identification (Phenom), позволяющая использовать электронный микроскоп Phenom ProX для качественного и количественного анализа образцов. Определение солеобразующего катиона кристаллов проводили в осадках, выделенных из красных и белых вин. В каждой пробе исследовали не менее десяти кристаллов, отличающихся по морфологическим особенностям.

Качественное определение катиона в составе осадка проводили по предложенному нами ранее методу идентификации кристаллов с помощью раствора сульфата натрия (15 %) в водном растворе азотной кислоты (10 %) [17]. На стекло шпателем помещали кристаллический осадок, осушали фильтровальной бумагой и наносили каплю реактива. Путем оптического микроскопирования при 150-кратном увеличении наблюдали реакцию: полное растворение кристаллов свидетельствует о их калиевой природе; формирование нерастворимого соединения – сульфата кальция, – обладающего специфической морфологией в виде отдельных звездчатых и игольчатых структур или их сростков, характерно для кальциевой соли.

Измерение отдельного кристалла проводили по его длинной оси. Данный параметр положен в основу систематизации полученных данных для объединения кристаллов в пять размерных групп: очень мелкие, мелкие, средние, крупные и очень крупные. Шкалы разработаны отдельно для гидротартрата калия и тартрата кальция с учетом их морфологических особенностей.

Результаты и их обсуждение

В качестве образцов сравнения морфологических особенностей виннокислых солей калия и кальция

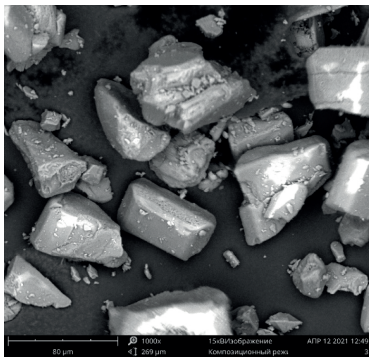


Рисунок 1. Гидротартрат калия

Figure 1. Potassium hydrogen tartrate

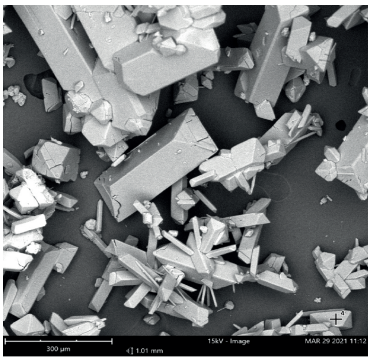


Рисунок 2. Тартрат кальция

Figure 2. Calcium tartrate

были исследованы препараты, которые применяются в винодельческой промышленности для стабилизации вин против кристаллических помутнений (рис. 1 и 2).

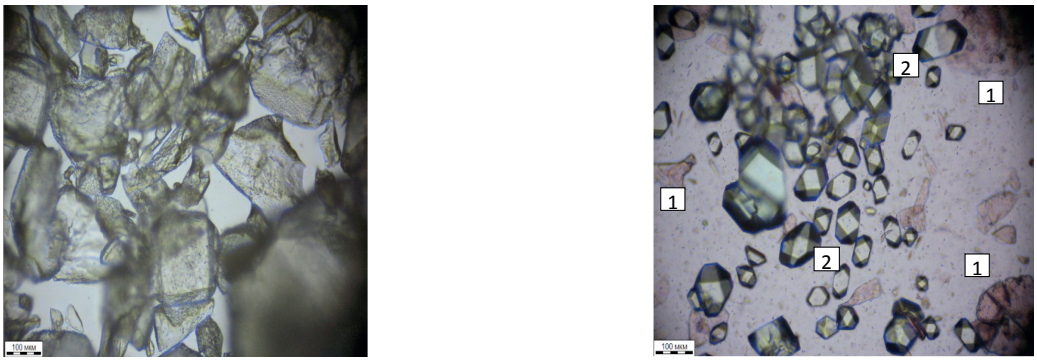
Как следует из представленных изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, кристаллы тартрата кальция имеют форму правильных удлиненных призм. Кристаллы гидротартрата калия представляют собой разрушенные условно-призматические структуры. Это связано с искусственным механическим измельчением препарата при его производстве, которое необходимо для увеличения площади поверхности и обеспечения высокой технологической эффективности.

Анализ осадков вин через 1 месяц после завершения брожения показал наличие отдельных кристаллов во всех образцах. Через 6 месяцев от момента закладки вин на хранение в осадке обнаружены как отдельные кристаллы, так и их сростки, которые постепенно сливались в коркообразный слой. Исследование показало, что гидротартрат калия присутствует в осадках в 100 % случаев, а тартрат кальция был обнаружен только в 60 %. Было отмечено большое разнообразие внешнего вида и размеров кристаллов гидротартрата калия, которые варьировались в широком диапазоне 5–1500 мкм. Это обусловлено различным исходным содержанием активных компонентов и длительностью процесса роста в отдельно взятом образце.

Для кристаллов гидротартрата калия, сформировавшихся в винах естественным образом без индукции охлаждением, характерны определенные эволюционные изменения. Методом оптической микроскопии установлено, что на начальных стадиях роста кристаллы характеризуются плоской формой, прозрачностью и бесцветностью. Общую динамику изменения морфологии можно описать следующим образом: усеченно-элипсовидная → ланцетовидная → ромбовидная. При этом прослеживается тенденция к увеличению толщины кристаллов с потерей прозрачности. По мере соосаждения фенольных веществ, в том числе красящих, происходит окрашивание кристаллов, что заметно на примере осадков красных вин. В густо-окрашенных винах за счет активного мешающего влияния коллоидных соединений деформация кристаллов более выражена. В некоторых случаях наблюдается полная потеря их сходства с объектами, имеющими кристаллическую структуру (рис. 3), что согласуется с литературными данными [11, 18–20].

Потеря блеска кристаллами зависит от скорости роста. Например, в случае значительного охлаждения вина прозрачные блестящие включения формируются достаточно быстро, т. к. скорость достраивания кристаллической решетки выше, чем соосаждение коллоидов. Это явление наблюдается при холодовой обработке вин и обуславливает рост блестящих прозрачных кристаллов в течение нескольких суток. Однако бесцветные кристаллы гидротартрата калия правильной формы с гладкими гранями, образовавшиеся естественным образом в вине, поступившем в продажу, являются редким явлением. Наличие таких кристаллов свидетельствует о резком переохлаждении вина в результате снижения температуры до уровня, близкого к точке замерзания. Этот факт наблюдается в случае нарушений условий хранения и/или транспортировки готовой продукции. Результаты исследований показывают, что образование осадка гидротартрата калия в бутилированных винах является следствием недостаточной эффективной стабилизации вина перед розливом. В этом случае по мере роста и «старения» кристаллы становятся полностью оптически непрозрачны, утрачивают грани и ребра и формируют хаотичные сростки, постепенно приводящие к разрастанию коркообразного слоя.

На основании систематизации и обобщения накопленных данных была проведена классификация морфологических признаков кристаллов гидротрата



a b

Рисунок 3. Оптическая микроскопия. Кристаллический осадок: a – гидротартрат калия, образовавшийся в белом вине; b – гидротартрат калия (1) и тартрат кальция (2), образовавшиеся в красном вине

Figure 3. Optical microscopy. Crystalline precipitate: a – potassium hydrogen tartrate in white wine; b – potassium hydrogen tartrate (1) and calcium tartrate (2) in red wine

Таблица 1. Характеристика кристаллов гидротартрата калия, образовавшихся в результате дестабилизации вин

Table 1. Potassium hydrotartrate crystals formed as a result of wine destabilization

Величина кристаллов	Характеристика кристаллов	
	Микроскопирование (длина, мкм)	Визуальный осмотр вина в луче света
Очень мелкие	3–10	Блеском не обладают, отдельные кристаллы не выявляются
Мелкие	11–50	Обладают ярким блеском, отдельные кристаллы не выявляются
Средние	51–150	Частично утрачивают блеск, отдельные кристаллы не выявляются, заметны сростки кристаллов
Крупные	151–350	Полностью утрачивают блеск, окрашены в цвет вина, заметны отдельные кристаллы
Очень крупные	Более 350	Полностью утрачивают блеск, окрашены в цвет вина, хорошо заметны отдельные кристаллы

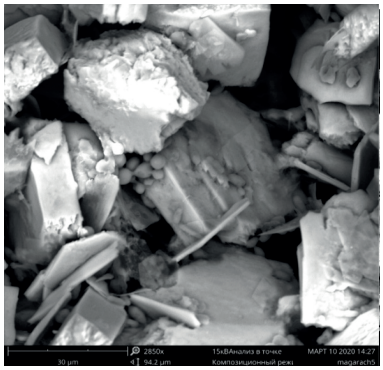
Таблица 2. Характеристика кристаллов тартрата кальция, образовавшихся в результате дестабилизации вин

Table 2. Calcium tartrate crystals formed as a result of wine destabilization

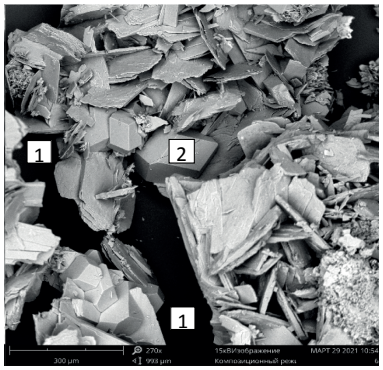
Величина кристаллов	Характеристика кристаллов	
	Микроскопирование (длина, мкм)	Визуальный осмотр вина в луче света
Очень мелкие	1–5	Блеском не обладают, отдельные кристаллы не выявляются
Мелкие	6–25	
Средние	26–100	Обладают ярким блеском, отдельные кристаллы не выявляются
Крупные	101–150	Обладают ярким блеском, заметны отдельные кристаллы
Очень крупные	Более 150	Обладают ярким блеском, бесцветны, хорошо заметны отдельные кристаллы

калия и тартрата кальция с выделением размерных групп и описанием их специфических характеристик (табл. 1 и 2).

Несмотря на широкий полиморфизм кристаллов гидротартрата калия, они представлены исключительно калиевой солью. Это подтверждается методом оптической микроскопии. При воздействии на кристаллы кислого раствора, содержащего сульфат-анион, наблюдается их растворение с высвобождением коллоидных веществ, а также отмерших клеток дрожжей. Это заметно на примере окрашенных осадков красных вин. При разрушении в кислой среде кристаллы проходят своеобразную инволюцию, в обратном порядке «демонстрируя» стадии своего роста и перед полным растворением приобретая плоскую элипсовидную форму.



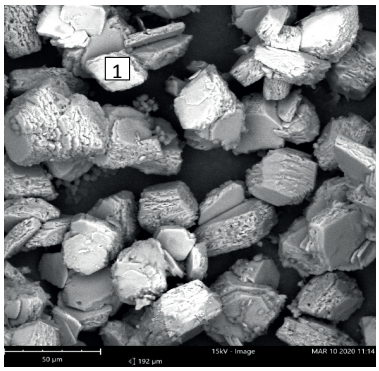
a



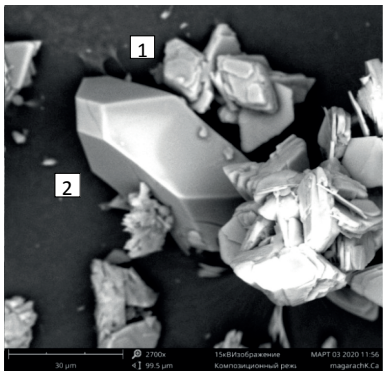
b

Рисунок 4. Сканирующая электронная микроскопия. Кристаллический осадок, образовавшийся в белом вине: a – гидротартрат калия; b – гидротартрат калия (1) и тартрат кальция (2)

Figure 4. Scanning electron microscopy. Crystalline precipitate in white wine: a – potassium hydrogen tartrate; b – potassium hydrotartrate (1) and calcium tartrate (2)



a



b

Рисунок 5. Сканирующая электронная микроскопия. Кристаллический осадок, образовавшийся в красном вине: a – гидротартрат калия; b – гидротартрат калия (1) и тартрат кальция (2)

Figure 5. Scanning electron microscopy. Crystalline precipitate in red wine: a – potassium hydrogen tartrate; b – potassium hydrotartrate (1) and calcium tartrate (2)

Исследование этих осадков методом сканирующей электронной микроскопии позволяет получить более детальную информацию по морфологии кристаллов гидротартрата калия (рис. 4 и 5). Как видно из представленных данных, поверхность кристаллов имеет неровности и множественные выросты, а в некоторых случаях отмечается слоистость структур. При более высоком увеличении поверхности (×3000–5000) четко выделяются хаотичные линии роста 1-го, 2-го и т. д. порядков.

В случае формирования обильного осадка наблюдается срощенность кристаллов с тенденцией к образованию крупных конгломератов с множественным направлением роста. Элементный анализ образца подтвердил наличие калия без примеси катионов других металлов (рис. 6а).

Особый интерес представляют кристаллы тартрата кальция, которые были обнаружены в составе осадка только 60 % исследованных вин, полученных в условиях микровиноделия. Данное вещество, потерявшее растворимость в вине, а не пересыщенного чистого раствора, сохраняет общий план строения. Однако укорачивается длинная ось. Это согласуется с данными, представленными в литературе [12]. Размерный ряд кристаллов тартрата кальция уступает гидротартрату калия, что связано с количеством действующего начала. В осадках вин, сформировавшихся после 6 месяцев хранения с момента прекращения брожения, крайне редко наблюдались включения свыше 150 мкм по длине. Независимо от размера, цвета и экстрактивности вина, а также длительности процесса (1, 3, 6 месяцев), форма

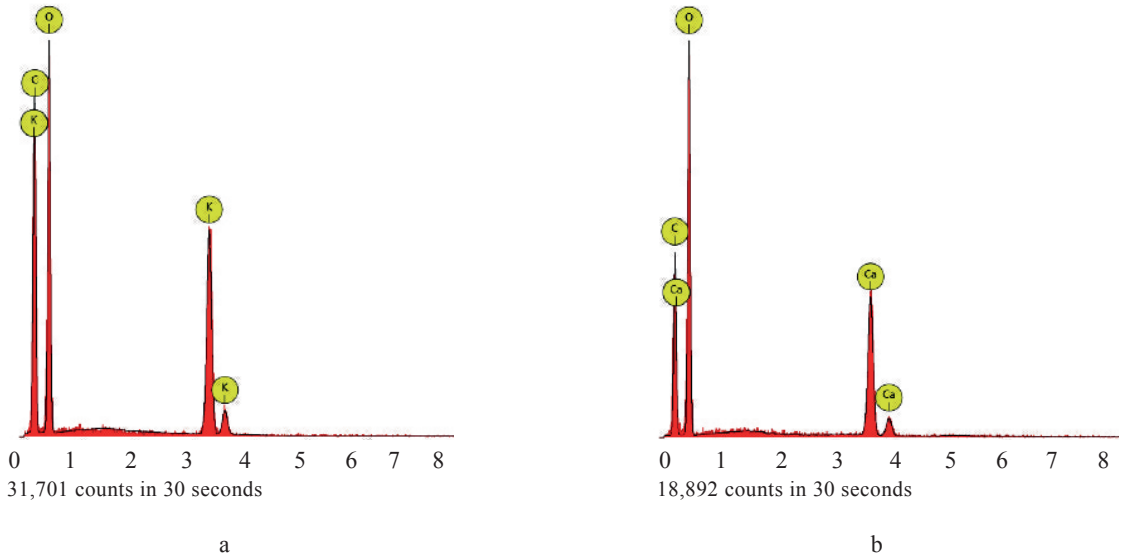


Рисунок 6. Элементный профиль, характерный для кристаллов гидротартрат калия (a) и тартрат кальция (b), образовавшихся в винах

Figure 6. Elemental profile of potassium hydrotartrate crystals (a) and calcium tartrate (b) in wines

кристаллов была идентична во всех исследуемых пробах. Все кристаллы отличались прозрачностью и ярким блеском, что установлено как при визуальном осмотре вина, так и при оптической микроскопии препаратов (рис. 3b, табл. 2). В готовой продукции кристаллы тартрата кальция в составе осадка встречаются редко. Однако они характеризуются одинаковым планом строения с варьированием размера. Охлаждение вина в течение 1–3 суток при отрицательной температуре не приводит к провокации кристаллизации данной соли.

Электронные микрофотографии подтверждают результаты, полученные с помощью оптической микроскопии (рис. 4b и 5b). Кристаллы тартрата кальция имеют четкие ребра и гладкие грани, обуславливающие отражение света. Причем их морфология близка к кристаллам, выращенным в искусственных условиях (гель, раствор) или образованных в живых организмах [12, 13, 15]. Ровная поверхность и идентичная форма всех кристаллов свидетельствует об отсутствии значимого ингибирующего влияния коллоидов вина. Это ставит под сомнение возможность блокировать развитие данного вида дестабилизации воздействием высокомолекулярных соединений.

В качестве солеобразующего катиона в составе данных кристаллов выступает кальций, что было показано сернокислой пробой, при которой происходит перекристаллизация тартрата в сульфат, представляющий собой игловидные образования и их сростки. Этот вывод подтвержден элементным составом, определенным методом энергодисперсионной спектроскопии, который показал наличие кальция. Другие катионы металлов в составе кристаллов достоверно не обнаружены (рис. 6b).

Применение двух методов микроскопирования позволило разработать систему дескрипторов для характеристики кристаллов и провести сравнительный анализ морфологии виннокислых солей калия и кальция (табл. 3).

Для гидротартрата калия свойственно соосаждение коллоидных веществ. Это приводит к нарушению построения кристаллической решетки и обуславливает такие признаки, как окрашивание в цвет вина, полиморфизм, шероховатость поверхности и оптическая непрозрачность. Все признаки проявляются по мере роста кристалла. Тартрат кальция характеризуется отсутствием эволюционных изменений, морфологическим однообразием, бесцветностью и прозрачностью, гладкостью граней и четкостью ребер, независимо от размеров кристалла и особенностей вина.

Выводы

Сочетание методов оптической и сканирующей электронной микроскопии позволило дать сравнительную характеристику специфическим морфологическим признакам кристаллов виннокислых солей, образовавшихся при естественной дестабилизации вин. Полученные данные актуальны для идентификации винных осадков и будут включены в общую систему управления качеством вин. Установленные закономерности являются основой для дальнейшего исследования влияния веществ,

Таблица. Сравнительная характеристика морфологии кристаллов виннокислых солей в осадках вин

Table 3. Comparative analysis of crystal morphology of tartrate salts in wine sediments

Признак	Гидротартрат калия	Тартрат кальция
Полиморфизм	Значительный	Нет
Гладкость граней	Утрачивается по мере роста кристалла	Да
Четкость ребер	Утрачивается по мере роста кристалла	Да
Эволюционные изменения формы	Да	Нет
Окрашивание в цвет вина	Да	Нет
Прозрачность	Утрачивается по мере роста кристалла	Да
Склонность к срастанию	Да, с образованием коркообразного слоя	Нет (крайне редко: образование сростков 2–3 кристаллов)

препятствующих развитию кристаллов с целью обеспечения розливостойкости винодельческой продукции. Предложена система дескрипторов для визуальной характеристики солей винной кислоты в кристаллических осадках вин. Результаты работы являются важным элементом технохимического контроля в виноделии при оценке эффективности технологической обработки и диагностике причин дестабилизации вин и могут быть рекомендованы как методический материал для дальнейших научных исследований, а также для применения в отраслевых лабораториях и профильных образовательных учреждениях.

Критерии авторства

Н. В. Гниломедова – планирование экспериментов, формулирование цели и проведение исследований, подготовка статьи. А. В. Весютова – подготовка материалов исследований. В. А. Олейникова и Т. В. Чайка – получение аналитических данных. Н. С. Аникина и В. М. Гавриш – редактирование статьи и формулирование выводов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Contribution

N.V. Gnilomedova designed the experiments, set up goals, conducted the research, and wrote the manuscript. A.V. Vesyutova prepared the research materials. V.A. Oleinikova and T.M. Chayka obtained the analytical data. N.S. Anikina and V.M. Gavrish proofread the article and formulated the conclusions.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Cosme F, Vilela A, Jordão AM. The role of tartaric acid in grapes and wines. In: Taylor JC, editor. Advances in chemistry research. Volume 40. Nova; 2017. pp. 198–216.

2. 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;85(8):2406–2415. https://doi.org/10.1111/1750-3841.15342

3. Filipe-Ribeiro L, Milheiro J, Guise R, Vilamarim R, Fraga JB, Martins-Gomes C, *et al.* Efficiency of carboxymethylcellulose in red wine tartaric stability: Effect on wine phenolic composition, chromatic characteristics and colouring matter stability. Food Chemistry. 2021;360. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129996

4. Pittari E, Catarino S, Andrade MC, Ricardo-da-Silva JM. Preliminary results on tartaric stabilization of red wine by adding different carboxymethylcelluloses. Ciência e Técnica Vitivinícola. 2018;33(1):47–57. https://doi.org/10.1051/ctv/20183301047

5. Kashkara KE, Kashkara GG, Guguchkina TI. Stabilization of wine to crystalline dimness by electric dialysis. Fruit Growing and Viticulture of the South of Russia. 2018;(50):123–135. (In Russ.). [Кашкара К. Э., Кашкара Г. Г., Гугучкина Т. И. Стабилизация вина к кристаллическим помутнениям с помощью электродиализа // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2018. № 50. С. 123–135.].

6. Gerzhikova VG, Anikina NS, Vesyutova AV, Ermikhina MV, Ryabinina OV. Influence of components ratio on the tendency of table wine materials to crystalline calcium haze. Magarach. Viticulture and Vinemaking. 2020;22(1):69–72. (In Russ.). https://doi.org/10.35547/IM.2020.22.1.014

7. Martínez-Pérez MP, Bautista-Ortín AB, Durant V, Gómez-Plaza E. Evaluating alternatives to cold stabilization in wineries: The use of carboxymethyl cellulose, potassium polyaspartate, electrodialysis and ion exchange resins. Foods. 2020;9(9). https://doi.org/10.3390/foods9091275

8. Henriques P, Brites Alves AM, 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;278:84–91. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.043

9. Mateos JM, Singer G, Kaech A, Ziegler U, Eid K. Characterization of deposits in calcific tendinitis of the shoulder: Deposits are composed of large aggregates of highly crystalline, rod-like crystals. Orthopaedic Journal of Sports Medicine. 2021;9(10). https://doi.org/10.1177/23259671211044715

10. Cordeiro AJP, da Silva LFL, Paschoal W, Morelhão SL, Saraiva GD, Freire PTC, *et al.* New bladed habit of hexadecanoic-acid crystals observed by SEM combined with XRD, FT-IR and Raman studies. Vibrational Spectroscopy. 2020;111. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103174

11. Swarts A. A look at tartrate stabilization of wine in the South African wine industry. PhD thesis. Cape Wine Academy; 2017. 136 p.

12. Polat S, Aytan-Goze E, Sayan P. Effects of amino acids on the crystallization of calcium tartrate tetrahydrate. Acta Chimica Slovenica. 2020;67(3):842–852. https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5814

13. Shajan XS, Mahadevan C. On the growth of calcium tartrate tetrahydrate single crystals. Bulletin of Materials Science. 2004;27(4):327–331. https://doi.org/10.1007/BF02704767

14. Montoya G, Lopez K, Arenas J, Zamora C, Hoz L, Romo E, *et al.* Nucleation and growth inhibition of biological minerals by cementum attachment protein-derived peptide (CAP-pi). Journal of Peptide Science. 2020;26(12). https://doi.org/10.1002/psc.3282

15. Böll S, Schmitt T, Burschka C, Schreier P, Schwappach P, Herrmann JV. Calcium tartrate crystals in the midgut of the grape leafhopper. Journal of Chemical Ecology. 2005;31(12):2847–2856. https://doi.org/10.1007/s10886-005-8398-8

16. Younes M, Aquilina G, Castle L, Engel K-H, Fowler P, Frutos Fernandez MJ, *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;18(3). https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6030

17. Gnilomedova NV, Ermikhina MV. Extension of the method for identifying crystals in the composition of wine sediment. Magarach. Viticulture and Vinemaking. 2021;23(3):265–269. (In Russ.). https://doi.org/10.35547/IM.2021.42.72.010

18. 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;472:54–63. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.024

19. Lankhorst PP, 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;65(40):8923–8929. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01854

20. 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;241(6):785–791. https://doi.org/10.1007/s00217-015-2503-1