

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского  
Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 3. С. 249–256.

**УДК 663.22/253.2:547.477.1:543.544**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ВИН ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОМ**

*Аристова Н. И.<sup>1</sup>, Зайцев Г. П.<sup>1</sup>, Панов Д. А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*ФГБУН «ВНИИВиВ «Магарач» РАН», г. Ялта, Республика Крым, Россия*

<sup>2</sup>*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

*E-mail: akademik\_n@mail.ru*

Определена массовая концентрация основных органических кислот в тихих и игристых винах различных производителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рассчитано соотношение винной и яблочной кислот в различных типах вин. Установлено, что массовая концентрация лимонной кислоты в готовой винодельческой продукции после проведения различных технологических приемов не превышает допустимые нормы и соответствует действующей нормативной документации.

**Ключевые слова:** массовая концентрация, органические кислоты, титруемая кислотность, лимонная кислота, высокоэффективная жидкостная хроматография, регулирование кислотности.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Органические кислоты винограда играют большую роль в формировании вкуса и качества вина. Их общее содержание определяют пригодность винограда для получения того или иного типа вина. Недостаточная кислотность делает вкус вина простым и плоским, высокая же приводит к резкому кислому вкусу. Органические кислоты участвуют в создании букета готового вина, придают ему приятную свежесть, защищают вино от бактериальных заболеваний и продлевают срок его хранения. Введение этих кислот в организм человека стимулирует работу поджелудочной железы, способствует лучшему усвоению пищи.

В виноматериалах и винах содержится шесть основных органических кислот: винная, яблочная, молочная, лимонная, уксусная и янтарная. Винная и яблочная кислоты являются основными представителями алифатических кислот виноградных вин, их общая доля составляет 90 % всех кислот в вине. Гармоничное сочетание полноты вкуса и ощущение кислотности обуславливается соотношением между этими кислотами. Если это соотношение (винной кислоты к яблочной) 2:1, то вино будет чрезвычайно кислым. Если повысить долю винной до 3 и выше, то продукт получится высокого качества с гармоничным ароматом и вкусом. Винная кислота,

обладая кислым вкусом, не приводит к появлению посторонних тонов. При высоком же содержании яблочной кислоты вино приобретает тон «зеленой» кислотности. Такие вина требуют дополнительной технологической обработки [1, 2]. В Российской Федерации, согласно правилам производства винодельческой продукции, для повышения кислотности и исправления низкокислотных виноделических материалов разрешается добавлять лимонную или винную кислоты не более 2 г/дм<sup>3</sup>. В России чаще всего практикуется подкисление вина и реже – подкисление сула [3, 4].

При внесении лимонной кислоты в вино главной целью является не только подкисление, но и образование растворимых комплексов с железом для предотвращения железного касса [1, 3–6]. Кишковский и Мержаниан считают, что устойчивость перекисленных вин к помутнению повышается после подкисления их лимонной кислотой, так как увеличивается агрегативная устойчивость танатов [7]. По концентрации отдельных органических кислот и соотношению между ними можно объективно судить о подлинности виноградных вин.

Для определения органических кислот в винах используют целый ряд физико-химических методов: потенциометрия, хроматография, спектрофотометрия, капиллярный электрофорез и др. В большинстве методов при определении кислот устраняют мешающие компоненты вина или выделяют их с помощью ионного обмена [8, 9–11]. Наиболее эффективным методом при определении слабых кислот в вине является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Использование этого метода обеспечивает возможность разделения большого количества органических кислот без применения сложной и длительной пробоподготовки. ВЭЖХ позволяет значительно сократить затраты и время проведения анализа [12].

Важно отметить, что в готовой винной продукции регламентируется только лимонная кислота и титруемые кислоты (сумма органических кислот и их кислых солей), поэтому определение лимонной кислоты и основных органических кислот в вине современными методами анализа после проведения технологических приемов, таких как регулирование кислотности, деметаллизация с помощью пищевой лимонной кислоты, является актуальным.

Целью данной работы явилось определение массовой концентрации основных органических кислот в тихих и игристых винах методом ВЭЖХ с использованием хроматографической системы Agilent Technologies (модель 1100) после проведения технологического приема регулирования кислотности с помощью пищевой лимонной кислоты.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

В качестве объектов использовали различные типы вин: тихие и игристые, произведенные предприятиями Республики Крым. С целью определения массовых концентраций основных органических кислот были использованы 18 образцов тихих вин и 5 образцов игристых. Отбор проб вин осуществляли по ГОСТ 31730-2012 [13], подготовку проб – по ГОСТ 26671-2014 [14]. Образцы исследуемых игристых вин подвергали процедуре предварительной дегазации на ультразвуковой бане BADELIN SONOREX (Германия). Качественный и количественный состав органических кислот определяли методом высокоэффективной жидкостной с использованием

хроматографической системы Agilent Technologies (модель 1100) с диодно-матричным, рефрактометрическим детекторами аналогично методике [15]. Для разделения органических кислот использовалась карбогидратная хроматографическая колонка «Supelcogel-C610H» размером 7,8×300 мм, заполненная катионообменным полимерным сорбентом зернением 9,0 мкм. Скорость потока элюента – 0,5 см<sup>3</sup>/мин. и объем пробы 5 мкл. Температура термостата колонки 300 °С, подвижная фаза – 0,1 % раствор ортофосфорной кислоты [10, 11]. Для градуировки прибора использовали стандартные образцы органических кислот квалификации не ниже ч. д. а. Навески образцов растворяли в бидистиллированной воде.

Хроматограммы регистрировали при длине волны 210 нм для органических кислот. Идентификацию компонентов производили по их временам удерживания. Хроматографирование проводили в градиентном режиме. Все определения проводили в трех повторностях. Результаты исследований обрабатывали стандартными методами математической статистики. Относительная погрешность метода составила 2,8–3,0 % при доверительной вероятности Р=0,95.

В ходе проведения технологического приема регулирования кислотности использовали пищевую лимонную кислоту по ГОСТ 31726-2012 [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение массовой концентрации основных органических кислот в различных типах вин методом ВЭЖХ проводили в диапазонах от 0,15 до 5 г/дм<sup>3</sup>. В таблицах 1 и 2 приведены данные по определению содержания основных органических кислот в тихих и игристых винах после проведения технологических приемов.

Так как в готовой винодельческой продукции регламентируется содержание лимонной кислоты (не более 1 г/дм<sup>3</sup>), то необходимо уделить внимание ее содержанию в исследуемых винах.

Таблица 1

Содержание органических кислот в исследованных тихих винах различных производств

Наименование вина	Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					Отношение гр. 3–4	Сумма кислот, мг/дм <sup>3</sup>
	Лимонная	Винная	Яблочная	Молочная + Янтарная	Уксусная		
1	2	3	4	5	6	7	8
Инкерман Мерло столовое сухое красное (образец № 1)	402	2663	554	2477	194	4,8	6290
Инкерман Алиготе столовое сухое белое	245	3667	745	2760	345	4,9	7762

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Инкерман Совиньон столовое сухое( образец № 1)	86	2381	456	1979	319	5,2	5221
Инкерман Жемчужина столовое сухое	218	2582	722	2290	298	3,6	6110
Инкерман Вайт полусухое белое	663	2335	1029	1885	218	2,3	6130
Инкерман Шардоне столовое сухое белое	182	3282	783	1509	268	4,2	6024
Инкерман Легенда полусладкое белое	951	2175	808	2482	389	2,7	6805
Инкерман Крымская Ривьера полусладкое белое	982	2391	1673	1741	162	1,4	6949
Инкерман Ркацители сухое столовое	327	3258	1397	738	122	2,3	5842
Инкерман Совиньон+ Ркацители столовое сухое	378	2840	1536	850	118	1,8	5722
Инкерман Каберне столовое сухое (образец № 1)	35	3174	415	2853	181	7,6	6658
Инкерман Каберне столовое сухое (образец № 2)	0	2100	417	5272	360	5,0	8149
Инкерман Совиньон столовое сухое( образец № 2)	415	3584	1371	1557	283	2,6	7210
Инкерман Бастардо столовое сухое красное	29	2700	1089	3188	637	2,5	7643
Евпатория Портвейн 777 белый	614	1140	677	822	175	1,7	3428
Белозерский Херес крепкий	388	1571	2048	2478	333	0,8	6818
Евпатория Портвейн Приморский	380	3790	2730	2840	320	1,4	10060
Гурзуф Кагор ликерное красное	900	1954	1697	590	0	1,2	5141

Таблица 2

Определение массовой концентрации органических кислот в игристых винах

Наименование вина	Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					Отношение гр. 3-4	Сумма кислот, мг/дм <sup>3</sup>
	Лимонная	Винная	Яблочная	Молочная + Янтарная	Уксусная		
1	2	3	4	5	6	7	8
Новый Свет Пино нуар брют	265	3652	1291	2324	359	2,8	7891
Новый свет брют	269	3582	963	2815	346	3,7	7975
Новый свет экстра брют	300	3301	1088	3022	279	3,0	7990
Новый свет Крымское игристое брют	474	3222	1475	6189	198	2,2	11558
Новосветское полусухое	533	2901	1585	2140	523	1,8	7682

Исходя из табличных данных (Табл. 1), в тихих белых столовых винах значение массовой концентрации лимонной кислоты варьировало от 86 до 982 мг/дм<sup>3</sup>, в тихих красных столовых – от 0 до 402 мг/дм<sup>3</sup>, в крепких специальных винах (портвейн, херес) – от 380 до 614 мг/дм<sup>3</sup>, в ликерных – 900 мг/дм<sup>3</sup>, а в игристых – от 265 до 533 мг/дм<sup>3</sup>. Следовательно, значение массовой концентрации лимонной кислоты исследованных образцах тихих и игристых вин находится в пределах допустимой нормы.

На основании проведенных исследований установлены количественные отношения винной кислоты к яблочной. В тихих винах (Табл. 1) это отношение изменяется от 0,8 до 7,7, в игристых винах (Табл. 2, «брют») – от 2,2 до 3,7, а в «Новосветском полусухом» – 1,8.

Одним из основных анализов теххимического контроля состава вин является титруемая кислотность. Из литературных данных известно, что для различных типов вин титруемая кислотность колеблется в определенных пределах: для тихих вин – от 3 до 8 г/дм<sup>3</sup>, игристых – от 6 до 8,5 г/дм<sup>3</sup> [1, 2]. В исследованных образцах тихих вин сумма кислот изменяется в пределах от 3,4 до 8,1 г/дм<sup>3</sup>, исключение составляет «Портвейн Приморский» (Евпатория) масса кислот – 10,6 г/дм<sup>3</sup>. Для игристых вин масса кислот около 8 г/дм<sup>3</sup>, кроме «Крымского игристого» для которого сумма кислот – 11,6 г/дм<sup>3</sup>.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенные исследования показали, что содержание лимонной кислоты и титруемая кислотность в различных типах вин, произведенных предприятиями Республики Крым, соответствует действующей нормативной документации: ГОСТ 32030-2013 [17], ГОСТ 52404-2005 [18], ГОСТ 32715-2014 [19], ГОСТ 33336-2015[20].

Список литературы

1. Справочник по виноделию. Изд. 3-е, перераб. и доп./ Под ред. Г. Г. Валушко, В. Т. Косюры. – Симферополь: Таврида, 2005. – 588 с.
2. Кишковский З. Н. Химия вина / З. Н. Кишковский, И. М. Скурихин. – М.: АгроПромиздат, 1988. – 254 с.
3. Сборник основных правил, технологических инструкций и нормативных материалов по производству винодельческой продукции. Разработано Всероссийским научно-исследовательским институтом пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности Россельскохозяйственной академии, утв. 05.05.98. – М.: Пищепромиздат, 1998. – 242 с.
4. Использование лимонной кислоты для предупреждения железного касса / В. И. Зинченко, В. Т. Косюра, С. Т. Огородник [и др.] // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. – 1986. – № 3. – С. 35.
5. Смирнов В. А. Пищевые кислоты / В. А. Смирнов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 264 с.
6. Жилиякова Т. А. Современные методы контроля показателей качества и безопасности виноградных вин / Жилиякова Т. А., Аристова Н. И., Панова Э. П. [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – Т. 19 (58). – 2006. – № 2. – С. 84–93.
7. Кишковский З. Н. Технология вина / З. Н. Кишковский, А. А. Мерджаниан. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 504 с.
8. Захарова Э. А. Определение общей кислотности и содержания лимонной кислоты в винах потенциометрическим методом / Э. А. Захарова, М. Л. Москалева, Ю. А. Акенеев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 9. – С. 964–969.
9. Zoecklein, B. Wine analysis and production / B. Zoecklein, K.C.Fugelsang, B. Gump, F.S. Nury. – N.Y.; Springer US, 1999. – 621 p.
10. Аристова Н. И. Методики выполнения измерений физико-химических показателей для контроля качества винопродукции / Н. И. Аристова // «Магарач»: Виноградарство и виноделие. – 2014. – № 4. – С. 36–39. (Aristova N. I. Techniques for the measurement of physical and chemical parameters for the quality control of wine products, "Magarach": viticulture and winemaking, 4, 36 (2014). (in Russ.))
11. Жилиякова Т. А. Определение дополнительных показателей качества и безопасности винодельческой и безалкогольной продукции / Т. А. Жилиякова, Н. И. Аристова, Е. В. Дерновая [и др.] // Виноградарство и виноделие : сб. научн. тр. НИВиВ «Магарач». Ялта, 2014. – Том XLIV. – С. 96–99.
12. Захарова А. М. Определение органических кислот, углеводов, подсластителей в пищевых продуктах и биологически активных добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. М. Захарова, Л. А. Карпова, И. Л. Гринштейн // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 2. – С. 204–210.
13. ГОСТ 31730-2012 Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб. – М.: Стандартинформ, 2013. – 12 с.
14. ГОСТ 26671-2014 Продукты переработки фруктов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов. – М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.
15. Р 4.1. 1672-03 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 184 с.
16. ГОСТ 31726-2012 Добавки пищевые. Кислота лимонная безводная Е 330. Технические условия – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
17. ГОСТ 32030-2013 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.
18. ГОСТ 52404-2005 Вина специальные и виноматериалы специальные. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006. – 8 с.
19. ГОСТ 32715-2014 Вина ликерные. Вина ликерные защищенных географических указаний, вина ликерные защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия – М.: Стандартинформ, 2014. – 6 с.
20. ГОСТ 33336-2015. Вина игристые. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.

DETERMINATION OF MAJOR ORGANIC ACIDS IN DIFFERENT TYPES OF WINES AFTER CARRYING OUT TECHNOLOGICAL METHODS

*Aristova N.I.<sup>1</sup>, Zaytsev G.P.<sup>1</sup>, Panov D.A.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Government-Financed Establishment of the Republic of the Crimea "National Research Institute for Vine and Wine "Magarach", Crimea, Russian Federation*

<sup>2</sup>*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation*  
*E-mail: akademik\_n@mail.ru*

Wine materials and wines contains six major organic acids – tartaric, malic, lactic, citric, acetic and succinic. Tartaric and malic acids are the main representatives of aliphatic acids of wines, their combined share is 90% of all acids in wine. In the Russian Federation according to the rules of wine production to increase the acidity and correcting low acid wine you can add citric or tartaric acid not more than 2 g/dm<sup>3</sup>.

For the determination of organic acids in wines may using a number of physico-chemical methods: potentiometric, chromatography, spectrophotometry, capillary electrophoresis, etc. The most effective method in the determination of weak acids in wine is high performance liquid chromatography (HPLC).

The aim of this work was the determination of the mass concentration of main organic acids in still and sparkling wines by HPLC using a chromatographic system of Agilent Technologies (model 1100), after the technical admission control acidity with food citric acid.

The objects used were different types of wines: still and sparkling, produced by enterprises of the Republic of Crimea. To determine the mass concentrations of the major organic acids were used 18 samples of wine and 5 samples of sparkling.

Chromatograms were recorded at a wavelength of 210 nm for organic acids. The identification of components was carried out according to their retention time. Chromatography was performed in gradient mode. All definitions were carried out in three replicates. The research results were processed by standard methods of mathematical statistics. The relative error of the method was 2.8–3% at a confidence probability P=0,95.

Based on the data in the quiet white table wines value of the mass concentration of citric acid ranged from 86 to 982 mg/dm<sup>3</sup>, in a quiet red table – from 0 to 402 mg/dm<sup>3</sup>, special strong wines (port, sherry) – from 380 to 614 mg/dm<sup>3</sup>, liquor – 900 mg/dm<sup>3</sup>, and sparkling from 265 to 533 mg/dm<sup>3</sup>.

In the quiet wines the ratio of tartaric acid to malic is changed from 0.8 to 7.7, in the sparkling wines from 2.2 to 3.7, and "Novyi Svet, semi-dry" of 1.8. Studies have shown that the content of citric acid and titratable acidity in different types of wines produced by enterprises of the Republic of Crimea corresponds to the current normative documents GOST 32030-2013, GOST 52404-2005, GOST 32715-2014, GOST 33336-2015.

**Keywords:** mass concentration, organic acids, titratable acidity, citric acid, high-performance liquid chromatography.

**References**

1. Valuyki G. G., Koury V. T. Handbook of winemaking. Ed. 3-e, Rev., 588 p. (Tavrida, Simferopol, 2005). (in Russ.)
2. Kishkovsky Z. N., Skurikhin I. M. Wine chemistry, 254 p. (Agropromizdat, Moscow, 1988). (in Russ.)
3. A collection of basic rules, technological instructions and regulations in force for the production of wine products. Developed all-Russia scientifically-research Institute brewing, nonalcoholic and wine promyshlennosti of Rosselkhozakademii, approved. 05.05.98, 242 p. (Piwepromizdat, Moscow, 1998). (in Russ.)
4. Zinchenko, V. I., Kosura, V. T., Ogorodnik, S. T., Kochetkov, T. P., Krechetova, V. V. The use of citric acid to prevent the iron ticket office, *Horticulture, viticulture and winemaking Moldova*, **3**, 35 (1986). (in Russ.)
5. Smirnov V. A. Food acids, 264 p. (Light and food industry, Moscow, 1983). (in Russ.)
6. Zhilyakova T. A. Modern methods of monitoring of indicators of quality and safety of grape wine, *Scientific Notes of Taurida National V. I. Vernadsky University – Series: Biology, Chemistry*, **19 (58) 2**, 84 (2006). (in Russ.)
7. Kishkovsky Z.N., Merzhanian A.A. Technology of wine, 504 p. (Light and Food Industry, Moscow, 1984). (in Russ.)
8. E. A. Zakharova, M. L. Moskaleva, J. A. Akeneev, E. S. Moiseeva, G. B. Slepchenko, N. P. Picula Determination of total acidity and the content of citric acid in wines by potentiometric method. *Journal of analytical chemistry*, **66 (9)**, 964 (2011). (in Russ.)
9. Zoecklein, B. Wine analysis and production / B. Zoecklein, K.C.Fugelsang, B. Gump, F.S. Nury. – N.Y.; Springer US, 1999. – 621 p.
10. Aristova N.I. Techniques for the measurement of physical and chemical parameters for the quality control of wine products, *"Magarach": viticulture and winemaking*, **4**, 36 (2014). (in Russ.)
11. Zhilyakova T. A., Aristova N. And. Sod E., Alder J. L., Guseva I. P., Zaitsev, G. P. The definition of additional indicators of quality and safety of wine and soft drinks, *"Magarach": viticulture and winemaking*, **XLIV**, 96 (2014). (in Russ.)
12. A. M. Zakharov, L. A. Karpova, I. L. Greenstein Determination of organic acids, carbohydrate sweeteners in foods and dietary supplements by high-performance liquid chromatography analysis and control, **17, 2**, 204 (2013). (in Russ.)
13. *GOST 31730-2012 wine Production. Acceptance rules and sampling methods*, 12 p. (Standartinform, Moscow, 2013). (in Russ.)
14. *GOST 26671-2014 Products of processing fruits and vegetables, canned meat and meat plant. Preparation of samples for laboratory analyses*, 7 p. (Standartinform, Moscow, 2014). (in Russ.)
15. *P 4.1. 1672-03 Quality control methods Manual and safety of biologically active additives to food*, 184 p. (Federal Center gossanepidnadzora Russian Ministry of Health, Moscow, 2004). (in Russ.)
16. *GOST 31726-2012 food Supplements. Anhydrous citric acid E330. Specifications*, 19 p. (Standartinform, Moscow, 2014). (in Russ.)
17. *GOST 32030-2013 Wine canteen and wine canteen. General technical conditions*, 7 p. (Standartinform, Moscow, 2014). (in Russ.)
18. *GOST 52404-2005 Wine special, and wine special. General technical conditions*, 8 p. (Standartinform, Moscow, 2006). (in Russ.)
19. *GOST 32715-2014 Wine liqueur. Liqueur wines of protected geographical indications, protected liqueur wines of the appellations of origin. General specifications*, 6 p. (Standartinform, Moscow, 2014). (in Russ.)
20. *GOST 33336-2015. The wine sparkling. General technical conditions*, 11 p. (Standartinform, Moscow, 2015). (in Russ.)