

Автор ер.

Ц 93

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Л. П. ЦЫБУЛЬКОВА

**ИЗУЧЕНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ
КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВИНАХ**

(Специальность 05.18.08 — Технология виноградных
и плодовых напитков и вин)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Перечет 19 [подпись]

ЛИСТОК СТРОКІВ ПОВЕРНЕННЯ

Книга повинна бути повернута не пізніше зазначеного тут строку.

Кількість попередніх видач _____

Міс

v 012093
Автор: Цыбулькова Л.П.
Ц. 93 Изучение и совершенств. способов...
к.б. 12093 8/4

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Лиля Петровна
ЦЫБУЛЬКОВА

ИЗУЧЕНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ
КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВИНАХ

(Специальность 05.18.08 — Технология виноградных
и плодоягодных напитков и вин)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

v.б. 12093 ✓

Одесский технологический
институт пищевой промышлен-
ности имени М. В. Ломоносова
БИБЛИОТЕКА

ОНАХТ 21.05.12
Изучение и совершенств



v012093

ОДЕССА · 1972

12

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте виноделия и виноградарства «Магarach».

Научный руководитель —
кандидат технических наук **Е. Н. ДАТУНАШВИЛИ**

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор
А. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ,
кандидат химических наук, доцент
А. М. ТРУНОВ.

Ведущее предприятие — Севастопольский винкомбинат
Крымсовхозвинтреста.

Автореферат разослан «23» января 1973 г.

Защита диссертации состоится «23» февраля
1973 г. в 10 часов, на заседании Ученого Совета Одес-
ского технологического института пищевой промышленности
им. М. В. Ломоносова (г. Одесса-39, Свердлова, 112).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке инсти-
тута.

Отзывы на автореферат, в двух экземплярах каждый, за-
веренные печатью учреждения, просим направлять по адре-
су: 270039, г. Одесса, Свердлова, 112, ученому секретарю.

Ученый секретарь,
кандидат технических наук

Л. А. ЗАПОРОЖЕЦ

В В Е Д Е Н И Е

Директивами XXIV съезда КПСС определены главные на-
правления в развитии народного хозяйства СССР в 1971—
1975 гг. Они заключаются в повышении эффективности про-
изводства, дальнейшем укреплении материально-технической
базы промышленности и сельского хозяйства, ускорении на-
учно-технического прогресса и обеспечении на этой основе
высоких темпов развития различных отраслей.

Для удовлетворения возросших потребностей населения в
винодельческой продукции и постепенного сокращения потреб-
ления крепких спиртных напитков пятилетним планом раз-
вития народного хозяйства страны предусмотрено значитель-
ное увеличение производства высококачественных марочных
и ординарных вин, наибольшее значение при этом приобре-
тает выпуск малоокисленных столовых вин.

Работами многих ученых: Ж. Рибера-Гайона, М. А. Гера-
симова, В. И. Нилова, А. К. Родопуло, А. А. Преображенско-
го, Г. Трооста и др. показано, что приготовление вин различ-
ных типов базируется на определенных окислительных режи-
мах.

На этом основании можно утверждать, что проблема по-
лучения малоокисленных столовых вин — это в значи-
тельной мере проблема создания оптимальных окислитель-
но-восстановительных условий для гармоничного развития
вина.

На пути решения этой проблемы изучение окислительно-
восстановительных превращений в винах становится особен-
но важным в направлении познания причин появления
тонов переокисленности, в частности мышиного тона, с
целью разработки мероприятий по его профилактике и устра-
нению.

Однако проследить за направленностью окислительно-вос-
становительных процессов и установить эффективность воз-
действия на них различных технологических приемов возмож-

но только на основе надежных методов определения важнейших физико-химических параметров: концентрации молекулярного кислорода и величины окислительного потенциала, которые характеризуют окислительное состояние вина.

Поскольку общепринятые в виноделии методы определения названных параметров не отвечают современным требованиям, первоочередной задачей наших исследований явилась разработка необходимых методик и аппаратуры.

Задачами исследований технологического направления предусматривались: совершенствование известных и разработка новых приемов борьбы с «мышинной болезнью» вин, так как разработанные различными исследователями мероприятия не исчерпывают всех практических возможностей решения этой проблемы.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАТЧИКОВ КИСЛОРОДА ТИПА КЛАРКА В ВИНОДЕЛИИ

Одним из параметров, характеризующих окислительное состояние вин, является концентрация молекулярного кислорода.

Контроль степени аэрации и скорости потребления кислорода в производственных условиях проводится в основном индигокарминным методом. Этот метод дает удовлетворительные результаты для белых вин, однако непригоден для контроля кислорода в красных винах и надвинном пространстве, малопроизводителен, позволяет проводить только дискретные определения концентрации кислорода, зависящие от присутствия в вине перекисей, не поддается автоматизации, что затрудняет модернизацию техно-химического контроля винодельческого производства.

Более совершенные методы — газохроматографический и полярографический в совокупности могли бы обеспечить решение любой аналитической задачи в лабораторных и производственных условиях.

Что касается полярографического метода, то в нашей стране не налажен серийный выпуск датчиков кислорода и опыт отечественных виноделов ограничивается применением экспериментальных образцов открытых датчиков Б. В. Липса (1966).

В нашей работе изучены возможности использования в виноделии полярографических датчиков кислорода мембранного типа.

При подборе датчиков руководствовались следующими требованиями, как-то: простота измерительных схем, универ-

сальность и долговечность измерительных устройств, возможность автоматизации аналитических операций.

В выполненном нами эксперименте были испытаны мембранные датчики: конструкции МГИ АН УССР и генераторного типа, которые были изготовлены в соответствии с рекомендациями А. Г. Колесникова, А. В. Храмова (1970), Л. Д. Штоффера и соотр. (1969). Они сопоставлялись с открытой электродной системой Б. В. Липса.

Вольт-амперная характеристика датчиков конструкции МГИ АН УССР показала, что фаза плато у выбранных нами датчиков находилась между 0,6—0,9 В и стабильность ее сохранялась в течение 4 месяцев непрерывной эксплуатации. Через полгода датчики становятся непригодными к дальнейшему использованию, при этом остаточные токи изменились от 8 до 17% величин предельных диффузионных токов кислорода в аэрированной воде.

В датчиках генераторного типа существенные изменения, приводящие к потере воспроизводимости результатов измерений, происходят также после 4 месяцев их эксплуатации. Через 6 месяцев их остаточные токи возросли до 10%.

Схемы измерительных устройств, разработанные нами (Л. П. Цыбулькова и соотр., 1972) для изучения основных характеристик датчиков (чувствительность, время ответа, температурный коэффициент), показаны на рис. 1. Результаты проведенных исследований (таблица 1) хорошо согласуются с данными вышеназванных авторов, которые испытывали датчики мембранного типа в других средах.

Основными факторами, сокращающими срок службы испытанных датчиков, по нашим наблюдениям, являются изменения внутреннего электролита и поверхности анода, износ мембраны, что отмечалось также в известных работах (М. И. Назарук и соотр., 1968; В. М. Кантере, 1969). Большую роль при этом играют условия хранения датчиков в перерывах между отдельными измерениями. Нами установлено, что датчики целесообразно хранить в дезаэрированной дистиллированной воде.

В связи с тем, что датчики типа Кларка регистрируют изменение парциального давления кислорода, их калибровка имеет свои особенности. При изучении динамики кислорода в жидких средах необходимо пользоваться весовыми единицами, так как при одном и том же парциальном давлении кислорода его весовое содержание в единице объема будет зависеть от состава исследуемой жидкости. В соответствии с законом Генри эта зависимость выражается коэффициентом:

$$K = \frac{[O_2]}{pO_2}$$

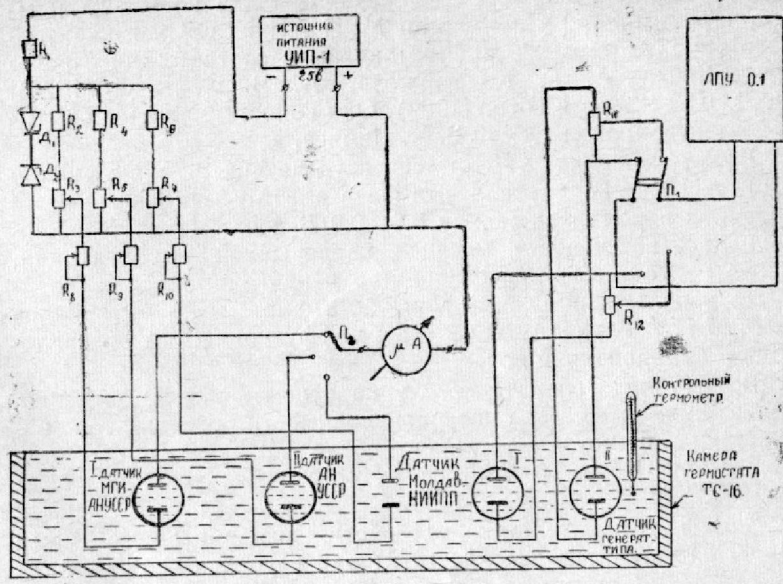


Рис. 1. Схемы измерительных устройств для определения молекулярного кислорода в винах.

I — для датчиков с внешним поляризирующим напряжением, II — для датчиков генераторного типа.

Нами изучен характер отклонений коэффициента Генри для модельных растворов (рис. 2) и вин различных типов относительно коэффициента Генри для воды. Концентрация кислорода в жидкостях определялась индигокарминным и газохроматографическим методами. Газохроматографические определения проводили на хроматографе «Луч» путем фронтально-адсорбционного обогащения пробы на твердом носителе ИНЗ-600 с последующим разделением газов с помощью молекулярного сита 5А (Б. К. Крылов и сотр., 1971).

Установленный диапазон отклонений (порядка 5—18%) указывает на непригодность для датчиков мембранного типа калировки по воде в весовых единицах кислорода.

Установлено, что для каждого модельного раствора и для вин соблюдалась прямая пропорциональность между диффузионным током и концентрацией кислорода, которую в ходе опыта изменяли продувкой пробы углекислотой. Это является экспериментальным подтверждением пригодности полярографических датчиков мембранного типа для исследований вин.

Таблица 1

Характеристика датчиков молекулярного кислорода типа Кларка

Датчики	Конструктивные данные		Показания при 20°C в дистиллированной воде				Время ответа 98% (в динамических условиях), сек.	Чувствительность после эксплуатации в течение		Температурный коэффициент, % (t=20-60°C; Δt=10°C)	
	площадь, см ²	толщина мембраны, мк	а) содержащей 10,21 мг/л O ₂	б) не содержащей O ₂ после эксплуатации в течение		2 неделя		6 месяцев	в отсутствии кислорода		при аэрации
				2 неделя	6 месяцев						
Конструкции МГИ АН УССР											
I, а	0,30	10	11,9*	1,0	2,0	9,5	1067	59	901	10,0—4,5	
I, б	0,25	10	9,0	0,8	1,1	10,0	803	39	597	7,0—3,9	
Генераторного типа											
II, а	0,44	10	175**	0	15	90,0	685	34	517	8,3—3,8	
II, б	0,50	10	215	0	19	92,0	842	43	658	9,0—3,9	

Примечание:

* мкА

** мВ

*** мкА 10⁻³

**** мВ рт. ст.

***** мкА 10⁻³

мг/л

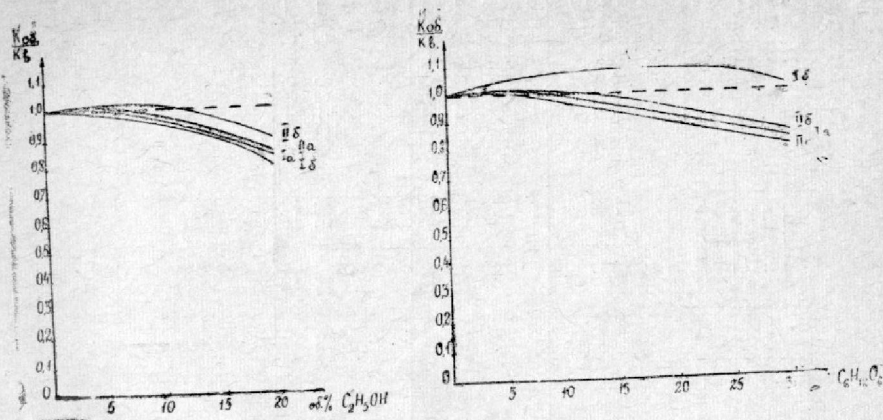


Рис. 2. Влияние состава модельных растворов на величину коэффициента Генри
1, а, б — датчики МГИ АН УССР; 11, а, б — датчики генераторного типа

Благодаря тому, что в датчиках типа Кларка остаточный ток — величина постоянная, их калибровку мы рекомендуем производить по двум точкам: первая соответствует величине остаточного тока, которая определяется периодически при погружении датчиков в раствор сульфата натрия (1 г/л); вторая — величине диффузионного тока в исследуемом вине в условиях предельного насыщения кислородом воздуха, максимальная растворимость кислорода в вине при этом определяется доступным химическим методом.

Одним из преимуществ датчиков мембранного типа перед открытыми является возможность их использования для определения содержания кислорода непосредственно в надвинном пространстве, что имеет практическую ценность при выдержке вин с определенным составом газовой камеры. В этом случае калибровка производится в единицах парциального давления, а пересчет на весовое содержание кислорода — по известной формуле (В. И. Перельман, 1956).

Стабильность характеристик и надежность при длительной эксплуатации дали нам возможность использовать датчики конструкции МГИ АН УССР в приборе — электронном оксиметре, который был создан нами для автоматического определения парциального давления кислорода в винах (А. В. Храмов и сотр., 1972. а—в). Порядок эксплуатации прибора основан на рекомендуемых нами принципах калибровки датчиков мембранного типа.

На рис. 3, а, б представлена структурная схема и полярографическая ячейка электронного оксиметра соответственно.

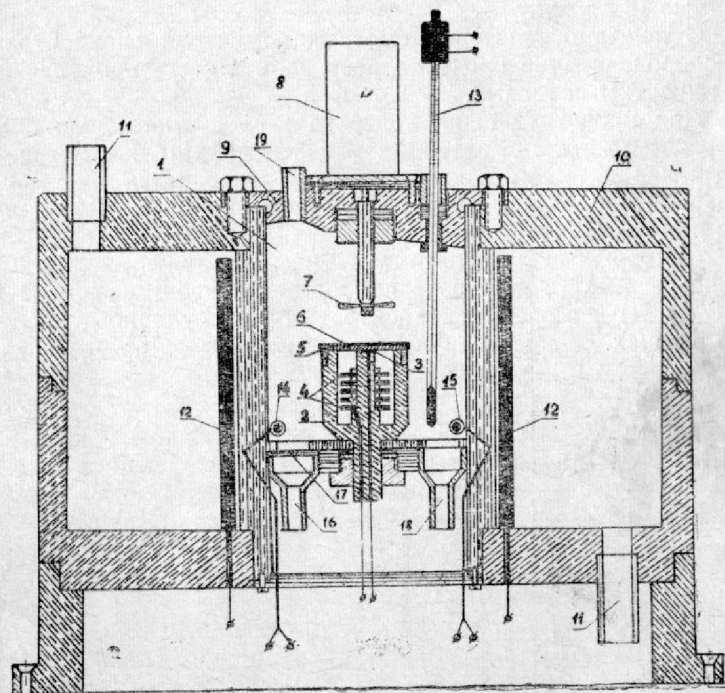
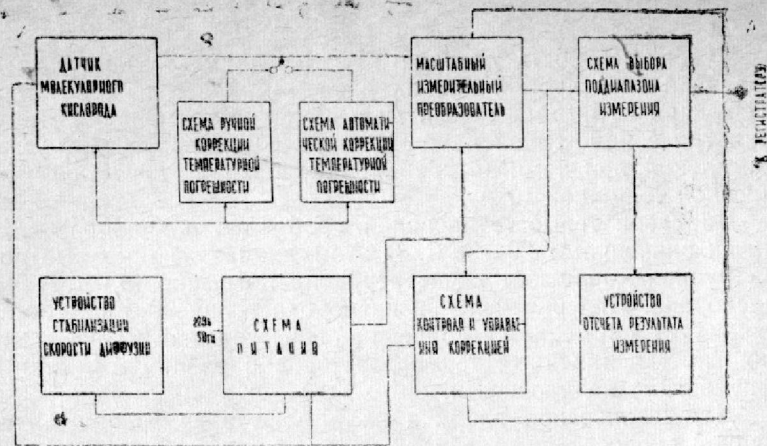


Рис. 3. Электронный оксиметр.
а) Структурная схема, б) полярографическая ячейка: 1 — рабочая камера, 2 — датчик кислорода, 3 — катод, 4 — анод, 5 — молекулярный фильтр, 6 — мембрана, 7 — крыльчатка, 8 — электродвигатель, 9 — крышка рабочей камеры, 10, 11 — отверстия термостатирующей рубашки, 12 — подогревательный элемент, 13 — контактный термометр, 14, 15 — нелинейные терморезисторы, 16 — отверстие для ввода газов, 17 — распыляющий фильтр, 18, 19 — отверстия для ввода и слива проб.

Чувствительность датчика к изменениям механического давления исследуемой жидкости за мембраной исключается, благодаря ее выполнению в виде стеклянного молекулярного фильтра с нанесенной на его внешнюю поверхность путем напыления при температуре полимеризации синтетической пленкой толщиной 10 мк.

Диапазон термостатирования проб вина в приборе ограничен значениями 20—30°C. В этом диапазоне предусмотрена ручная коррекция температурной погрешности датчика кислорода. При определении кислорода в вине без термостатирования применяется коррекция диффузионного тока с помощью 2 нелинейных терморезисторов с различными коэффициентами нелинейности.

Для исключения влияния на результат измерения флуктуаций скорости диффузии кислорода у рабочей поверхности датчика кислорода вино перемешивается с линейной скоростью 18 см/сек.

С целью обеспечения быстрых изменений концентрации кислорода в вине предусмотрена возможность продувки пробы инертными газами.

Для предотвращения контакта исследуемого вина с кислородом воздуха дезаэрация рабочей камеры оксиметра, наполнение ее вином и слив пробы производятся с помощью разработанного нами устройства (рис. 4) (Е. Н. Датунашвили и сотр., 1971).

Прибор позволяет автоматически выполнять дискретные и непрерывные (с подключением регистраторов типа ЭПП или ПС I—II) измерения концентрации молекулярного кислорода в винах.

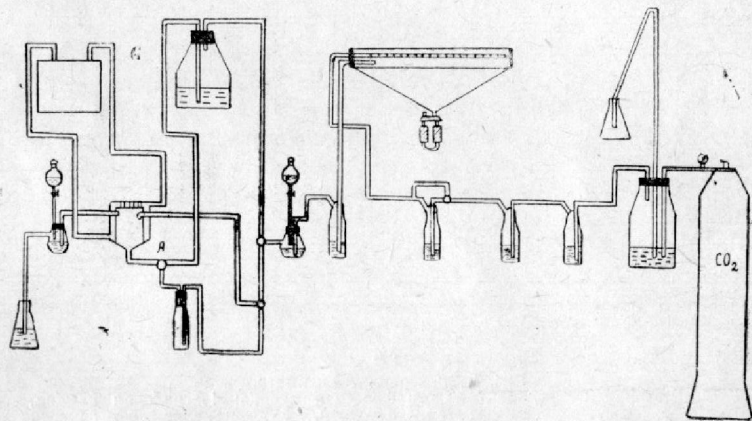


Рис. 4. Схема устройства для обслуживания многоэлектродной ячейки

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ В ВИНЕ

Наряду с концентрацией кислорода и величиной pH важнейшую характеристику раствора представляет собой окислительный потенциал.

Наиболее точным экспериментальным приемом его определения является потенциометрический метод. Слабой стороной этого метода является выбор инертного индикаторного электрода.

Пригодность индикаторного электрода для измерения окислительного потенциала определяется двумя основными требованиями:

- 1) индифферентность по отношению к раствору;
- 2) высокая скорость электронного обмена на границе: электрод—раствор окислительно-восстановительной системы; плотность тока обмена должна быть не меньше, чем 10^{-10} А/см².

В случае малообратимых и необратимых редокс-систем в области низких значений окислительного потенциала, что является характерным для вин, особая роль отводится молекулярному кислороду и водороду, которые могут выступать в качестве конкурирующих редокс-систем. На основании особенностей поведения гладких металлических электродов в сложных системах, которые были установлены В. Кларком, М. С. Захарьевским, А. Н. Фрумкинским и др., вызывает сомнение их пригодность для виноделия как универсальных редокс-электродов, рекомендованных Л. Дейбнером.

На пути решения проблемы выбора для виноделия индикаторного редокс-электрода особенно перспективными представляются электроды из электропроводящих стекол. А. М. Писаревским и сотр. (1969) в модельных редокс-системах установлено, что в отличие от платиновых и золотых электродов стеклянные редокс-электроды малочувствительны к кислородной и водородной системам и не отравляются каталитическими ядами.

Мы изучали электрохимические свойства различных редокс-электродов непосредственно в винах.

Металлические электроды (из платины и золота) перед опытами подвергали тщательной очистке с помощью механической полировки (В. В. Мацынин, 1968) с последующей химической (Л. Дейбнер, 1966, а, б) или электрохимической обработкой. Затем индикаторные электроды на 30 мин. помещались в раствор обратимой, буферной в редокс-отношении системы (раствор ферри-ферроцианидов калия).

Для стеклянных редоксметрических электродов использовали обработку в течение 20 сек. смесью концентрирован-

ных кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ (по объему) с последующей тщательной промывкой в дистиллированной воде.

После соответствующей подготовки все электроды подвергались сначала «принципиальной», а затем «детальной» проверке по модельным редокс-системам (растворы ферри-ферроцианидов калия), что является одним из критериев оценки пригодности электродов для редоксметрических исследований (Л. Михаэлис, 1936).

С целью выявления эффекта «отравления» электродов в исследуемых винах в конце каждого опыта также проводилась их проверка в образцовых редокс-системах.

На рис. 4 и 5 представлены схемы установок, с помощью которых осуществлялось обслуживание многоэлектродной ячейки и измерение нескольких физико-химических параметров вин: Eh, pH и парциального давления кислорода (Е. Н. Датунашвили и сотр., 1971, 1972, а).

Введение или устранение из вина конкурирующей кислородной редокс-системы осуществлялось путем интенсивного продувания снизу воздуха или инертного газа (углекислоты). Прием — CO_2 снизу использовали также для интенсивного перемешивания вина в ячейке. Циркуляция инертного газа над вином позволяла производить с помощью струи газа медленное круговое перемещение вина в ячейке (прием — CO_2 сверху). Это давало возможность проследить влияние различных режимов перемешивания на скорость установления окислительного потенциала на электродах.

Для контроля парциального давления кислорода при дезаэрации и насыщении вина воздухом использовали датчик PO_2 генераторного типа.

При определении окислительного потенциала в опытах измеряли ЭДС гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения — проточного насыщенного хлорсеребряного.

Измеренные величины окислительного потенциала выражены в мВ относительно нормального водородного электрода.

Влияние некоторых факторов на величину Eh. В свете вышесказанных требований нами проведено изучение отношения испытуемых редокс-электродов к винам, содержащим естественные и вносимые в технологическом процессе редокс-системы.

Особое внимание было уделено выяснению роли кислородной редокс-системы при измерении Eh вин, имевших различную степень окисленности (Е. Н. Датунашвили и сотр., 1972, а).

Показано (рис. 6, а), что в восстановленном вине характер установления потенциала (скорость и его конечная величина) зависит от степени аэрации вина, интенсивности его перемешивания и определяется природой электродов. При

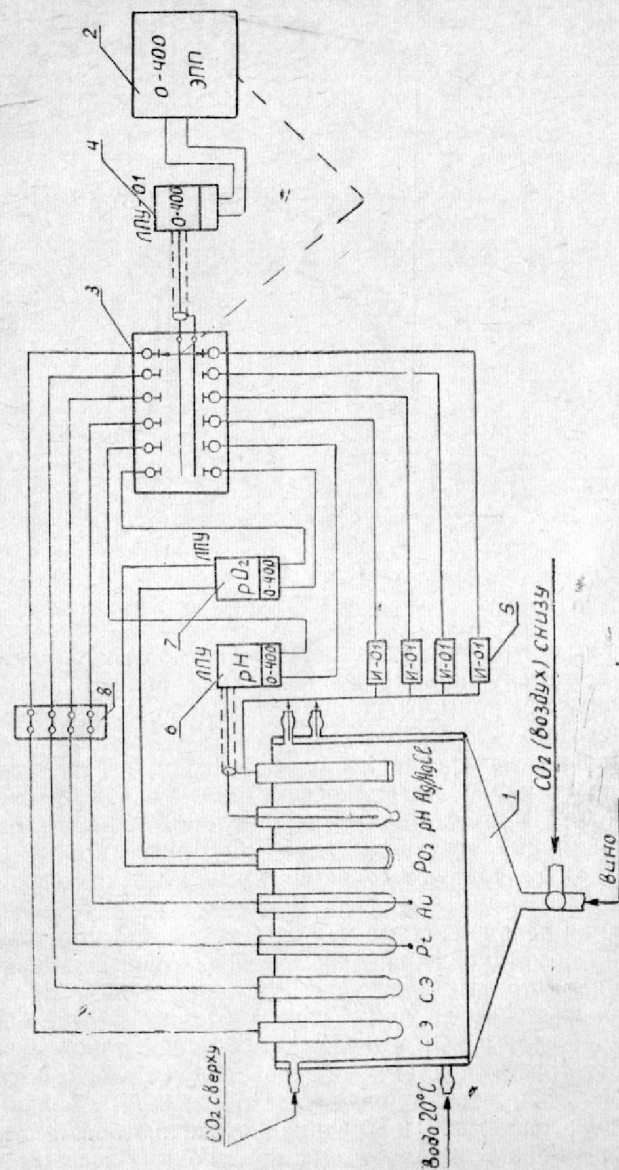
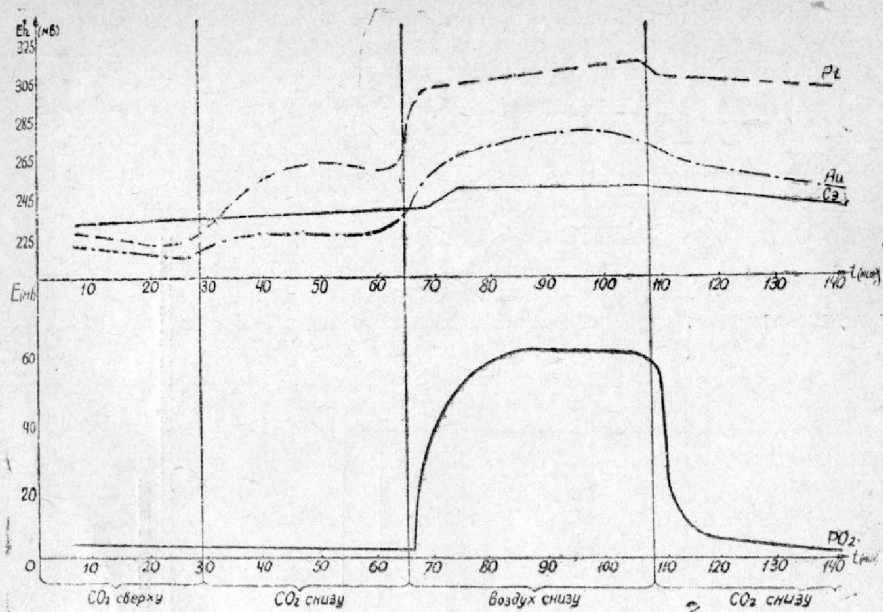


Рис. 5. Принципиальная схема лабораторной установки для измерения нескольких физико-химических параметров вин.

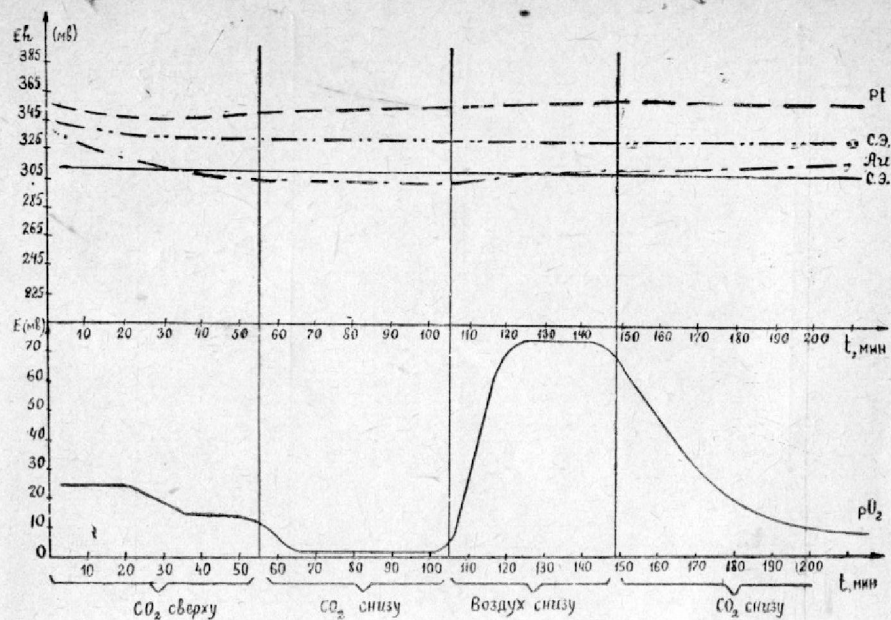


а)

этом следует отметить, что платиновые электроды проявляют большую чувствительность к кислороду, чем золотые. Стекланные редокс-электроды регистрируют только истинное изменение окислительного состояния вина.

Следовательно, измерение Eh слабобufferных, восстановленных вин с помощью металлических электродов можно проводить только в отсутствие конкурирующей кислородной системы. Стекланные электроды типа ЭО-01 имеют преимущества, так как не требуют создания специальных условий при измерениях.

Кислородная редокс-система не оказывает заметного влияния на характер установления окислительного потенциала на различных индикаторных электродах в окисленном с помощью перекиси водорода вине (рис. 6, б). Это обстоятельство свидетельствует о том, что окислительно-восстановительная буферность редокс-системы, образовавшейся в вине в результате окисления, достаточна, чтобы подавлялось влияние конкурирующей системы. Повышение степени обратимости редокс-системы вина к индикаторным электродам экспериментально проявлялось также в том, что на всех электродах наблюдалась большая стабильность, воспроизводимость и сходимость абсолютных величин потенциала. Скорость установ-



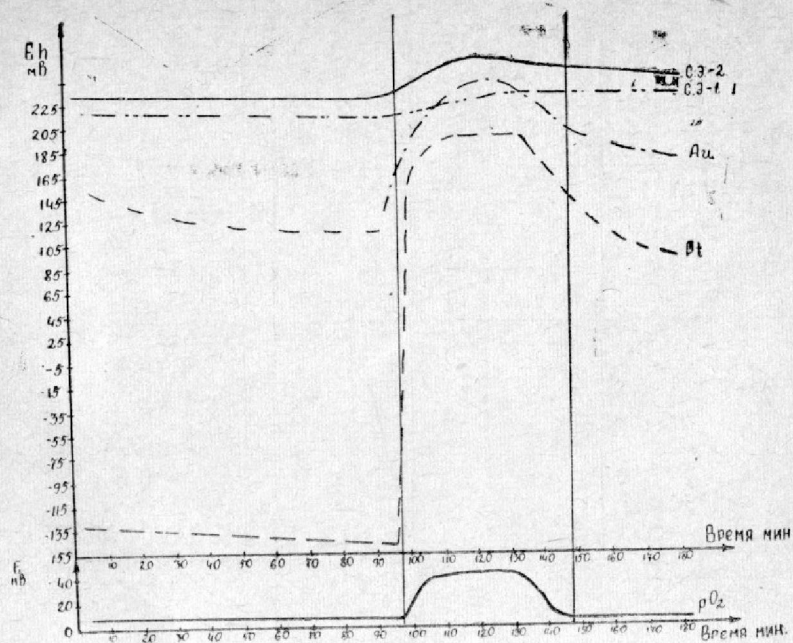
б)

Рис. 6. Отношение различных редоксметрических электродов к конкурирующей кислородной редокс-системе в: а) восстановленном, б) окисленном столовом вине.

ления потенциала в этом случае была меньше 15 мин. и не зависела от интенсивности перемешивания вина.

Нами было установлено также (Е. Н. Датунашвили и сотр., 1972, б), что при эксплуатации платиновых редокс-электродов в винах, содержащих свободную перекись водорода, происходит изменение их свойств, вследствие чего они не воспроизводят значений потенциалов поверочных редокс-систем. Стекланные электроды в этих условиях сохраняют свои характеристики.

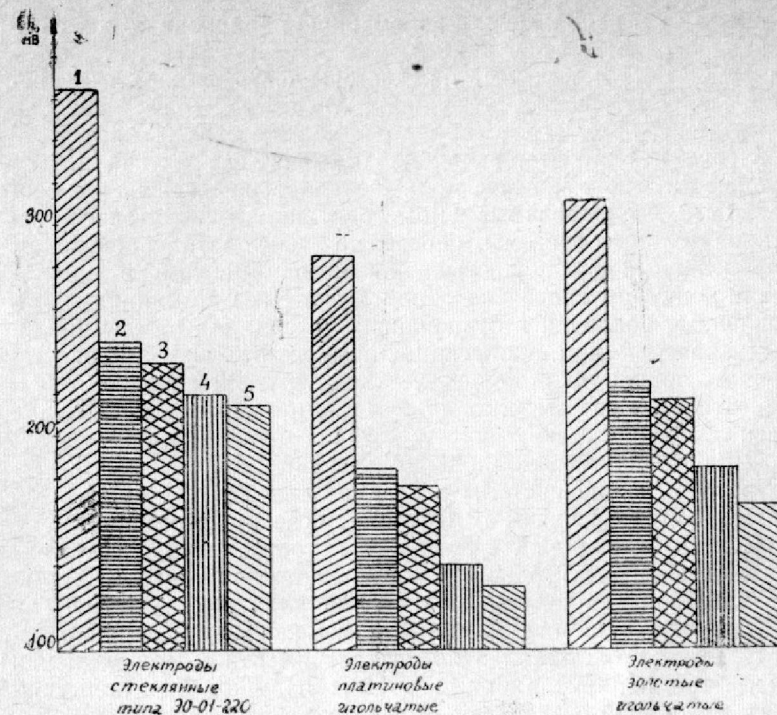
При исследовании вин, содержащих гидросульфит натрия (50 мг/л), в конце опыта мы наблюдали на металлических электродах существенные различия в абсолютных значениях окислительного потенциала (рис. 7, а) и изменение их калибровочных характеристик. Это, очевидно, связано с «отравлением» платинового и золотого электродов сернистыми соединениями. Платиновые электроды показали большие отклонения от образцовых значений потенциалов, чем золотые. Стекланные редокс-электроды не изменили своих характеристик, что свидетельствует об их высокой устойчивости.



а)

Последовательное введение в вино двух- и трехвалентного железа, трилона Б показало различную способность железосодержащих редокс-систем регулировать окислительно-восстановительные процессы. Полученные данные согласуются с работами А. К. Родопуло (1959) и свидетельствуют о том, что наиболее активно в реакциях аутоокисления компонентов вина участвует двухвалентное железо как в ионной, так и в комплексной форме. Последнее явление легко обнаруживалось нами при блокировке ионной формы железа трилоном Б: вино проявляло высокую чувствительность к кислороду, при аэрации происходило возрастание потенциала на всех индикаторных электродах.

Нами показано также (Е. Н. Датунашвили и сопр., 1972, б), что пастеризация и оклейка бентонитом без аэрации в различной степени восстанавливают белое столовое вино, а конечная величина потенциала при этом зависит от материала редокс-электрода (рис. 7, б). Увеличение потенциала, наблюдаемое после отделения бентонита, по-видимому, связано с окислением вина, так как фильтрование проводилось на воздухе. Следует отметить, что измерения были проведены при перемешивании вина углекислотой и конечные величины



б)

Рис. 7. Влияние некоторых факторов на величину окислительного потенциала белого столового вина:

- а) присутствия гидросульфита натрия,
 б) оклейки бентонитом с последующей открытой фильтрацией — 1; оклейки различными дозами бентонита (1 г/л — 2; 5 г/л — 3; контроль — 4); пастеризации — 5.

потенциала устанавливались в отсутствие конкурирующей кислородной системы.

Установлено, что при эксплуатации в аэрированном вине срок службы платиновых редокс-электродов ограничивается 4—5 часами. Диапазон применимости золотых электродов более широк, чем платиновых, однако при их использовании также возможны погрешности измерений вследствие «отравления» компонентами вина или особого отношения к кислородной редокс-системе.

Стеклянные редоксметрические электроды сохраняют свои калибровочные характеристики при непрерывной эксплуатации в винах различного состава в течение нескольких суток.

Оценка степени обратимости редокс-систем вина к индикаторным электродам с помощью переменной поляризации.

В опытах мы использовали переменную поляризацию электродов непосредственно в вине при поляризующих токах порядка 10^{-7} — 10^{-8} А как тест на достоверность измеряемых величин окислительного потенциала. Во всех случаях проверки нами отмечено быстрое (приблизительно через 10 мин.) установление потенциала, величина которого не отличалась от предшествующей поляризации. Это дает нам основание считать, что исследованные вина содержали окислительно-восстановительные системы, способные диктовать электродам определенный (равновесный или компромиссный в присутствии конкурирующей кислородной системы) потенциал. Установленные различия в отклонениях потенциала от стационарных значений при пропускании приблизительно одинаковых поляризующих токов свидетельствуют о разной степени обратимости этих систем к поляризуемым индикаторным электродам.

Для количественной оценки степени обратимости к ним изучаемой редокс-системы в специальных опытах нами были последовательно сняты поляризационные кривые вблизи равновесного потенциала, с помощью которых были рассчитаны токи обмена электродной реакции, характеризующие кинетику электронного обмена на границе электрод—электролит.

Для проверки стационарности измеряемых величин окислительного потенциала в ходе эксперимента и при изучении характера поляризационных кривых в винах мы пользовались методикой и электрической схемой, разработанной в Ленинградском Госуниверситете (А. М. Писаревский, 1969). В опытах участвовали только стеклянные редоксметрические электроды типа ЭО-01, как наиболее надежные индикаторы окислительного потенциала вин.

Установлено, что линейная зависимость между величиной поляризующего тока и электрохимическим перенапряжением соблюдается только для белых сухих, крепких и десертных вин, содержащих умеренные количества полифенольных веществ. Величины плотности токов обмена в этих случаях имели порядок 10^{-8} А/см² (таблица 2).

На основании проведенных исследований мы можем утверждать, что стеклянные электроды применительно к указанным выше винам отвечают всем требованиям, которые предъявляются к индикаторам окислительного потенциала, и могут быть использованы как в научно-исследовательской, так и в производственной практике.

Для красных сухих и крепленых вин (Рубиновый Магарача, Бастардо Магарачский), а также для белых вин типа Мадеры линейная зависимость между i и η не соблюдается. Можно предположить, что степень обратимости редокс-системы, ответственной за установление окислительно-восстановительного равновесия в винах с высоким содержанием по-

Таблица 2
Значения плотности токов обмена на границе стеклянный редоксметрический электрод — раствор исследуемой редокс-системы ($i_0 \cdot 10^{-8}$ А/см²)

Исследуемая система	Стеклянные редокс-электроды, рабочая поверхность 0,1 см ²			
	Железосиликатные		Титаносиликатные	
	$i_0(I)$	$i_0(II)$	$i_0(III)$	$i_0(IV)$
Кульджинский «Магарач»	10,0	5,5	11,0	9,4
Херес сухой	8,5	4,5	5,6	5,6
Херес крепкий	3,8	3,8	3,8	4,6
Мускат белый «Магарач»	3,8	3,8	3,8	5,5
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ (1:1) 5 · 10 ⁻³ М	47,4	26,2	6,5	8,0

лифенольных веществ, к стеклянным редокс-электродам значительно ниже и недостаточна для установления стабильного потенциала. Разработка методики измерения величины E_h таких вин может служить предметом специальных исследований.

Для измерений окислительного потенциала непосредственно в промышленных емкостях (цистернах) нами предложено устройство, в основе которого лежит датчик, состоящий из вспомогательного электрода типа ЭВП-08 и стеклянного редоксметрического типа ЭО-01, которые вмонтированы в серийно выпускаемую металлическую конструкцию, известную под маркой ДПГ-5274 (вариант 01). Датчик можно применять в производстве с двоякой целью: для измерений рН и измерения окислительного потенциала путем соответствующей замены индикаторного электрода при одном и том же электроде сравнения. В качестве измерительного прибора при этом используется рН-метр-милливольтметр ПВУ-5256. Устройство было испытано в производственных условиях на винзаводе ОПБ ВНИИВиВ «Магарач» и на Инкерманском заводе марочных вин.

Из величин окислительного потенциала исследованных вин были составлены вариационные ряды, на основе которых были вычислены основные вариационно-статистические показатели. Абсолютные значения показателя относительной точности опыта (<2%) свидетельствуют о высокой точности предлагаемого метода измерения окислительного потенциала вин.

Величина gH₂. Поскольку в сложных биологических системах трудно установить истинный характер окислительно-вос-

становительных превращений, для полной характеристики окислительного состояния среды необходимо сообщать значения окислительного потенциала в нормальной водородной шкале, рН, при котором выполнено измерение, и тип использованного редокс-электрода. Если известно, что этот редокс-электрод проявляет полную индифферентность к данной среде, а степень его обратимости к редокс-системам раствора (ток обмена) не ниже $10^{-10}A$, то рассчитанная по этим значениям величина gH_2 будет достоверна.

Рассматривая результаты наших исследований в свете изложенных требований, можно сделать вывод, что в случае вин с малой окислительно-восстановительной буферностью наиболее достоверными будут являться величины gH_2 , рассчитанные по показаниям стеклянных редокс-электродов.

РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ПРОФИЛАКТИКЕ И УСТРАНЕНИЮ МЫШИНОГО ТОНА В ВИНАХ

Общие технологические приемы обработки вин при правильном их применении и сочетании, а также при строгом соблюдении санитарно-производственного режима представляют собой основные предпосылки для получения высококачественного продукта.

В случае возникновения тонов переокисленности — мышинного тона — используются специально разработанные приемы его устранения. Они основаны, с одной стороны, на устранении причин, которые способствовали его развитию (коррекция рН, устранение вредной микрофлоры и избытка азотистых веществ), и, с другой стороны, на окислительно-восстановительном воздействии на вина с мышинным тоном, окислительное состояние которых характеризуется показателем $21 < gH_2 < 26$, с помощью биохимических и химических препаратов (А. М. Шумаков, 1948; З. Н. Немцова, 1949; Г. Аустервейль, 1953; А. С. Заславский, 1955, 1960; М. А. Герасимов, 1964; А. Скиба и сотр., 1966; П. И. Унгуриян и сотр., 1969, и др.).

Однако разработанные различными авторами мероприятия по профилактике и устранению мышинного тона в винах не исчерпывают всех возможностей для дальнейшего развития поисков в этом направлении, необходимость которых диктуется потребностями производства.

Испытанные нами приемы воздействия на окислительное состояние вин основаны на использовании различных агентов, способных изменять окислительный потенциал. Исследуемые вина хранились в различных температурных условиях, в бутылках, закупоренных корковыми пробками.

Окислительный потенциал в опытах измеряли стеклянными редокс-электродами. Результаты измерений сведены в таблицу 3.

Влияние препарата ЭДТА. На основании литературных сведений (М. Жослин, А. Луктон, 1956; Р. Пришибил, 1960) и собственных исследований (Е. Н. Датунашвили и сотр., 1972, б), свидетельствующих о способности ЭДТА понижать окислительный потенциал вин и тем самым создавать благоприятные условия для их восстановления, этот препарат был испытан нами как средство для профилактики и устранения мышинного тона. Появление порока в винах провоцировали сбраживанием сусел в условиях широкого доступа кислорода воздуха и повышенной температуры ($30^\circ C$) (Л. П. Цыбулькова, 1969, а, б). Особенно предрасположены к образованию в них специфического привкуса виноматериалы, полученные из пастеризованного сусла (содержание общего железа 60 мг/л). Применение ЭДТА в дозе, рассчитанной на содержание ионного железа (12 мг/л), для профилактики порока неэффективно. Фенольные вещества ингибируют процесс образования мышинного тона, что согласуется с данными П. Н. Унгурияна и сотр. (1969). При их устранении обработкой вина активированным углем сернистая кислота не в состоянии предотвратить появление порока.

При введении доз ЭДТА, рассчитанных на содержание общего железа ($Fe_{\text{общ.}} : \text{ЭДТА} = 1 : 8$), после длительной выдержки пораженного вина без доступа воздуха возможно ослабление или полное устранение мышинного тона, что можно объяснить подавлением каталитической активности различных форм железа.

Влияние перекиси водорода. Перекись водорода может выступать и как провоцирующий агент в отношении здоровых вин, и как средство, способствующее устранению порока (З. И. Немцова, 1949).

Это обстоятельство нашло также подтверждение в наших исследованиях (Л. П. Цыбулькова, 1966, 1968; Е. Н. Датунашвили, Л. П. Цыбулькова, 1967), показавших, что мышинный тон появлялся в белых столовых винах при добавлении к ним ферментного препарата глюкозооксидазы в дозе 177 ед/л вследствие окислительного действия образующейся в среде перекиси водорода. Более высокая доза глюкозооксидазы (351 ед/л) способствовала глубокому окислению вина с образованием тонов портвейнизации и мадеризации.

При добавлении препарата глюкозооксидазы к крепленным винам типа портвейн белый (177 ед/л) и мадера (351 ед/л), а также столовым красным (177 ед/л) мышинный тон в течение длительного срока хранения (3—5 месяцев) не появлялся, однако происходило типовое изменение вин: в

Таблица 3

Изменение окислительного потенциала вин с мышинным тоном в результате воздействия некоторых препаратов

Препарат	Срок выдержки	Белое столовое вино с мышинным тоном (Eh = 444 мВ; rH ₂ = 22,0)		Срок выдержки	Белое столовое вино с мышинным тоном (Eh = 410 мВ; rH ₂ = 21,4)		Срок выдержки	Портвейн белый с мышинным тоном (Eh = 460 мВ; rH ₂ = 22,7)	
		Eh	rH ₂		Eh	rH ₂		Eh	rH ₂
		ЭДТА, мг/л	50		414	21,0		—	—
	100	399	20,5	—	—	—	—	—	—
	150	336	18,4	—	—	—	—	—	—
	300	324	18,0	—	—	—	—	—	—
Молодые винные дрожжи, %	2	—	—	2 нед.	303	17,7	2 нед.	357	19,3
	5	—	—	2 нед.	300	17,5	2 нед.	351	19,0
	10	—	—	2 нед.	291	17,0	2 нед.	330	18,2
Жидкий ферментный препарат, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	8 нед.	354	19,5	4 нед.	410	21,2
	5	—	—	8 нед.	333	18,8	4 нед.	405	21,0
Сухой ферментный препарат, %	0,03	—	—	8 нед.	380	20,4	4 нед.	412	21,2
	0,06	—	—	8 нед.	360	19,7	4 нед.	399	20,8
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гидросульфит натрия, мг/л	25	—	—	6 сут.	330	18,7	—	—	—
	50	—	—	1 сут.	220	15,0	—	—	—
	100	—	—	2 час.	105	11,2	—	—	—
Сернистая кислота, мг/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	500	—	—	2 нед.	360	19,7	—	—	—

Сухо-крепкий
виноматериал
(Eh = 420 мВ,
rH₂ = 21,5)

портвейне появлялись тона мадеризации, а в мадере — хересный тон.

Нами была изучена динамика потребления перекиси водорода белым столовым вином с нормальным и измененным составом, на основании которой сложились представления о продолжительности существования перекиси водорода в винах и некоторых факторах, ингибирующих ее окислительное действие.

Установлено, что скорость потребления перекиси водорода заметно возрастала при увеличении содержания в винах ионного железа, которое мы вводили в виде Fe²⁺, вероятно, за счет образования каталитически активных комплексных соединений (А. К. Родопуло, 1959). Окислительно-восстановительная активность и буферная емкость железо-винных комплексов по H₂O₂ достаточно велика, и это проявлялось в небольших изменениях окислительного потенциала вин. Наши наблюдения находятся в согласии с данными Е. Д. Пожидаева и С. В. Горбачева (1962).

При обработке вина трилоном Б скорость потребления перекиси водорода падает, а окислительный потенциал удерживается на высоком уровне. Большая доля перекиси водорода расходуется на окисление фенольных веществ, которые ингибируют процесс образования мышинного тона в винах. После удаления их с помощью активированного угля происходит глубокая окислительная деградация компонентов вина. Об этом свидетельствуют значительное изменение потенциала вина и мышинный тон во вкусе.

Изменения концентрации перекиси водорода в винах контролировали разработанным нами (Л. П. Цыбулькова, 1972) колориметрическим методом, в основу которого положено измерение оптической плотности окрашенного комплекса Ti⁴⁺ — H₂O₂ — ЭДТА с помощью ФЭК Н-57 при длине волны 413 нм. Чувствительность метода $1,64 \cdot 10^{-5}$ М H₂O₂, точность $\pm 2\%$.

Влияние винных дрожжей. Известно, что «окислительно-восстановительная оклейка» дрожжами положительно влияет на вина с мышинным тоном (Г. Шандерль, 1962; П. И. Унгурян и сотр., 1968, 1969).

Нами проведены исследования (Л. П. Цыбулькова, 1969, а, б) с целью установить оптимальные дозы дрожжей для обработки белых столовых и крепленых вин с мышинным тоном. Молодые и осадочные (содержание живых клеток около 30%) винные дрожжи в дозах 2 (оптим.), 5 и 10% через 2 недели устраняют порок в столовых (при t=20°C) и в крепленых виноматериалах (при t=5°C). Однако при этом тип вина совершенно изменяется, и для крепленых виноматериалов «оклейка» дрожжами может быть использована только с последующим их купажем.

Влияние ферментных препаратов из осадочных дрожжей виноделия. В работах В. И. Нилова и Е. Н. Датунашвили (1967) было показано, что ферментные препараты, полученные из осадочных дрожжей виноделия, способствуют быстрому созреванию столовых вин на низком уровне окислительного потенциала.

Жидкие ферментные препараты получали по методике Е. Н. Датунашвили (1967). Потенциальную восстановительную способность полученных препаратов оценивали по количеству редуктонов иодометрическим методом А. В. Трофимченко и сотр. (1969) в модификации Н. И. Бурьян и сотр. Техника определения отличается тем, что для блокировки сернистой кислоты проба перед титрованием выдерживается в контакте с формалином (2,5 мл на 100 мг/л общей сернистой кислоты) 30 мин. Сухие ферментные препараты получали по методике Е. Н. Датунашвили, Т. В. Кромской, (1971).

В наших опытах (Л. П. Цыбулькова, 1969, а, б) было установлено, что жидкий ферментный препарат, содержащий 120 мг/л редуктонов, в дозах 1, 2 и 5% и сухой ферментный препарат из осадочных дрожжей виноделия в дозах 0,015; 0,03; 0,06% устраняли порок в столовых винах через 2 месяца выдержки при температуре около 20°C, в то время как такая же обработка вина с выдержкой на холоде (+5°C) не давала положительного эффекта. При введении указанных препаратов в сухо-крепкие виноматериалы дефект заметно ослаблялся, но не устранялся полностью.

Положительный эффект этих обработок обусловлен ферментативными процессами восстановительного характера, протекающими с участием дегидрогеназ, которые поступают в ферментные препараты из дрожжей (Н. П. Красинский, Е. А. Пряхина-Конькова, 1946; В. А. Асташева, 1955; В. И. Нилов, Е. Н. Датунашвили, 1967; С. П. Авакянц, И. Д. Белоусова, 1972).

Пониженная температура и высокая спиртуозность вина ослабляют действие ферментных препаратов.

Влияние дрожжевого автолизата. Автолизат, полученный тепловой обработкой дрожжей (48°C) и содержащий 1050 мг/л общего азота, в дозе 5% устранял мышинный тон в столовых виноматериалах через 3 месяца выдержки (Л. П. Цыбулькова, 1962, а, б).

Метод повторного сбраживания виноматериалов. Как известно (А. К. Родопуло, 1952, 1953; Ж. Рибера-Гайон, Э. Пейно, 1960), в процессе брожения преобладают восстановительные реакции и происходит понижение окислительного потенциала.

В лабораторных и производственных условиях (Крымский экспериментальный винзавод) мы показали, что повторное

сбраживание столовых виноматериалов с мышинным тоном дает положительный эффект при использовании спиртостойких рас дрожжей: Херес 96 К, Киевская и Магарач 17-35, которые были подвергнуты ступенчатой адаптации к повышенной спиртуозности среды. Предварительно проводились подсахаривание суслом (до 2—3,5%) и пастеризация виноматериала. Разводка дрожжей задавалась в количестве 2 и 10%.

Влияние гидросульфита натрия. Эффективность воздействия препарата на столовое вино повышается с увеличением его дозы. При введении 25 мг/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ порок устраняется через 6 суток, при 50 мг/л — через сутки и при 100 мг/л — через два часа. Аналогичные наблюдения отмечены в работе З. Н. Немцовой (1949).

Использование ионного обмена для устранения мышинного тона в сухих и крепленых винах. О возможности устранения порока с помощью ионообменников типа Амберляйт IR-400, Дауэкс-2 и Вофатит П сообщалось в работах Г. Аустервейля (1953), А. Скибы и сотр. (1966).

Нами были испытаны: синтетический ионообменник КУ-2 и волокнистый ионит-фосфорный эфир целлюлозы (ФЭЦ), полученный в лабораторных условиях по методике В. И. Нилова, С. Т. Огородник (1972). Катиониты были приготовлены в H^+ - и Na^+ -формах.

Установлено, что данные катиониты устраняют мышинный привкус в столовых и крепленых винах, только будучи в H^+ -форме, и продолжительность их использования определяется обменной емкостью по металлам.

Использование ФЭЦ в H^+ -форме является надежным средством для устранения мышинного тона в винах, так как ионит нетоксичен и исключает возможные причины рецидива порока: устраняет из вина тяжелые металлы, которые являются катализаторами окислительных процессов, и повышает титруемую кислотность так называемых плоских вин (В. И. Нилов и сотр., 1971).

В винодельческом производстве может быть применен в виде ионообменных фильтров, изготовленных на основе фильтр-картона или ткани, которые обычно применяются для фильтрации вина. В процессе эксплуатации ионит легко регенерируется 0,5% раствором соляной кислоты.

Опыты, проведенные нами с помощью гелевой фильтрации, показали, что вещества, имеющие мышинный привкус, относятся к классу низкомолекулярных соединений. Характер действия испытанных редокс-регуляторов указывает на их лабильность; диапазон значений rH_2 , характеризующих окислительное состояние вин с мышинным тоном (см. табл. 3), колеблется между 21,4 и 24,7.

ВЫВОДЫ

1. Изучены характеристики полярографических датчиков кислорода мембранного типа и показаны их конструктивные и методические преимущества перед открытыми электродными системами. Разработаны принципы их калибровки в весовых единицах кислорода.

2. На основе мембранного датчика конструкции МГИ АН УССР разработан оксиметр—электронный прибор для автоматического определения молекулярного кислорода в винах.

3. Испытан и рекомендуется новый методический подход к выбору редокс-электродов, пригодных для виноделия.

4. Изучено отношение различных редокс-электродов к естественным и вносимым в процессе технологических обработок компонентам вина.

5. Показано, что стеклянные редокс-электроды типа ЭО-01 применительно к белым столовым винам отвечают всем требованиям, которые предъявляются к индикаторам окислительного потенциала. Установлены факторы, искажающие показания металлических (Pt и Au) электродов.

6. Предложено устройство для измерения окислительного потенциала в производственных условиях.

7. Объективными методами контроля установлена эффективность действия на окислительное состояние вин некоторых технологических приемов. На этой основе разработаны мероприятия по профилактике и устранению мышинного тона в столовых и крепленых виноматериалах.

8. Наиболее эффективным для столовых вин является введение дрожжей и ферментных препаратов, приготовленных из них.

Для крепленых вин также эффективна обработка дрожжами, после которой их необходимо купажировать с кондиционными.

9. Универсальными мероприятиями по устранению мышинного тона в винах являются методы повторного их сбраживания или пропускания через катионит: фосфорный эфир целлюлозы.

ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

1. Цыбулькова Л. П., 1966, а. О перспективах применения глюкозооксидазы для стабилизации столовых вин. В сб. «Исследование свойств и условий применения ферментного препарата глюкозооксидазы в пищевой промышленности». ЦИНТИПИЩЕПРОМ, М., стр. 100.
2. Цыбулькова Л. П., 1966, б. Возможности использования препарата глюкозооксидазы для повышения стабильности вин. Всесоюзная научная конференция молодых ученых—виноградарей и

виноделов. (Тезисы докладов). ВНИИВив «Магарач», г. Ялта, стр. 76—77.

3. Датунашвили Е. Н., Цыбулькова Л. П., 1967. К вопросу об использовании ферментного препарата глюкозооксидазы в виноделии. Научно-техническая информация. Винодельческая промышленность. ЦИНТИПИЩЕПРОМ, М., в. 4, стр. 14—18.
4. Цыбулькова Л. П., 1968. О возможности использования препарата глюкозооксидазы для повышения стабильности вин. В сб. «Ферменты в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве». Серия «Молекулярная биология», изд-во «Наукова думка», К., стр. 157—158.
5. Цыбулькова Л. П., 1969, а. Некоторые мероприятия по устранению мышинного тона в винах. Научно-техническая информация. Винодельческая промышленность, в. 7. ЦИНТИПИЩЕПРОМ, М., стр. 1—5.
6. Цыбулькова Л. П., 1969, б. «Мышинный тон» в винах и мероприятия по его устранению. Материалы областной конференции молодых ученых Крыма. Изд-во «Крым», стр. 238—240.
7. Кромская Т. В., Цыбулькова Л. П., 1970. Окислительно-восстановительные процессы в винах и методы измерения ОВ-потенциала. ЦНИИТЭИПИЩЕПРОМ, М.
8. Нилов В. И., Огородник С. Т., Цыбулькова Л. П. 1971. Способ устранения мышинного тона в винах с помощью ионообменника нового типа. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, № 10, стр. 22—23.
9. Датунашвили Е. Н., Цыбулькова Л. П., Писаревский А. М., Кантере В. М., Исаева Г. С., 1972, а. Измерение окислительного потенциала вин с помощью индикаторного электрода. Виноделие и виноградарство СССР, № 1, стр. 26—31.
10. Датунашвили Е. Н., Цыбулькова Л. П., Исаева Г. С., 1972, б. Изменение окислительного потенциала вин под влиянием различных факторов. Виноделие и виноградарство СССР, № 7, стр. 34—36.
11. Цыбулькова Л. П., Балануцэ А. П., Нилов В. И., Датунашвили Е. Н., Храмов А. В., 1972. К вопросу определения молекулярного кислорода в винах. Виноделие и виноградарство СССР, № 5, стр. 30—34.
12. Храмов А. В., Цыбулькова Л. П., Датунашвили Е. Н. 1972, а. Прибор для автоматического определения молекулярного кислорода в винах. В сб. «Полярографическое определение кислорода в биологических объектах», Киев, стр. 118—119.

ПЕРЕЧЕНЬ ИЗОБРЕТЕНИЙ

1. Датунашвили Е. Н., Цыбулькова Л. П., Храмов А. В., 1971 (29 октября). Устройство для отбора проб жидкостей. Решение Комитета по делам изобретений и открытий при СМ СССР о выдаче автор. свид. по заявке № 1447678/23-26 с приоритетом от 9 июня 1970 г.
2. Храмов А. В., Цыбулькова Л. П., Датунашвили Е. Н., 1972 (4 июля). Полярографическая ячейка для анализа кислорода в жидкостях. Решение Комитета по делам изобретений и открытий при СМ СССР о выдаче автор. свид. по заявке № 1437011/26-25 с приоритетом от 5 мая 1970 г.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ БЫЛИ ДОЛОЖЕНЫ:

1. На семинаре-симпозиуме по изучению свойств и условий применения ферментного препарата глюкозооксидазы в пищевой промышленности, г. Киев, 1965 г.

2. На Всесоюзной научной конференции молодых ученых—виноградарей и виноделов, г. Ялта, 1966 г.
3. На Республиканской конференции по вопросам получения и использования ферментов в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве, г. Киев, 1967 г.
4. На областной конференции молодых ученых Крыма, г. Ялта, 1969 г.
5. На областной конференции молодых ученых Крыма, г. Симферополь, 1970 г.
6. На Второй Всесоюзной научной конференции молодых ученых—виноградарей и виноделов, г. Ялта, 1970 г.
7. На Втором Всесоюзном симпозиуме «Полярнографическое определение кислорода в биологических объектах», г. Киев, 1972 г.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

БЯ 04526. Сдано в набор 27.12.72 г. Подписано к печати 16.1.73 г.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Объем: 1,75 физ. п. листов; 1,75 усл. п. листов.
Заказ 7414. Тираж 150 экз. Бесплатно.
Ялтинская городская типография, ул. Володарского, 1/4.