

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Северо-Кавказский федеральный научный центр  
садоводства, виноградарства, виноделия»  
(ФГБНУ СКФНЦСВВ)



На правах рукописи

**Шелудько Ольга Николаевна**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА  
ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

Специальность 05.18.01.–Технология обработки, хранения  
и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных  
продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства

**Диссертация**  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Краснодар 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	14
1.1 Современные подходы к оценке качества винодельческой продукции.....	14
1.1.1 Понятие и проблемы качества винодельческой продукции.....	14
1.1.2 Показатели качества винодельческой продукции .....	27
1.2 Методы выявления качественной и фальсифицированной продукции .....	52
1.3 Теория и практика изучения кислотно-основных равновесий.....	58
1.3.1 Методы изучения кислотно-основных равновесий в жидких средах ....	59
1.3.2 Теория и практика титрования кислот с применением кулонометрических методов анализа.....	68
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	75
2.1 Объекты исследований .....	75
2.2 Методы исследований .....	76
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	85
3.1 Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение целесообразности разработки новых методов оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции путем потенциометрического анализа и сравнения данных столовых вин и модельных систем органических кислот с целью выделения критериев оценки качества готовой продукции .....	85
3.2 Особенности качественного состав столовых сухих вин (виноматериалов) и вида кривых титрования от сорта винограда .....	119
3.2.1 Варьирование содержания показателей, формирующих качество вина, в виноградном сусле и столовых сухих виноматериалах из различных сортов винограда.....	120
3.2.2 Изменение формы кривых титрования проб столовых вин (виноматериалов) в зависимости от сорта винограда .....	135
3.3 Влияние места произрастания винограда на критерии качества вин.....	138

3.4 Исследование вида кривых титрования в зависимости от продолжительности хранения столового вина.....	145
3.5 Влияние степени разбавления вина на вид кривых титрования и разработка критериального метода идентификации вин и винных напитков.....	152
3.6 Изменение качественно-количественного компонентного состава виноградного сырья под воздействием технологических приемов при производстве столовых сухих вин.....	162
3.6.1 Влияние технологических приемов производства столовых сухих красных вин на качественно-количественный состав компонентов исходного сырья.....	167
3.6.2 Влияние технологических приемов производства столовых сухих белых вин на качественно-количественный состав компонентов исходного сырья.....	179
3.7 Исследование качественно-количественного компонентного состава в винах различных типов и фальсифицированной продукции .....	191
3.8 Исследование кислотно-основных взаимодействий в модельных системах важнейших органических кислот винодельческой продукции.....	211
3.8.1 Монокарбоновые кислоты .....	211
3.8.2 Дикарбоновые и трикарбоновые кислоты.....	233
3.9 Разработка алгоритма оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции .....	272
3.10 Расчет экономического эффекта от внедрения разработанных методик..	279
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	283
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	287
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	321

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы и степень ее разработанности.** Виноградарско-винодельческая отрасль занимает особое место среди других отраслей экономики России. Продукция данной отрасли имеет большой потребительский спрос. Её реализация увеличивает денежные поступления в федеральный и местные бюджеты страны.

Основными виноградарскими и винодельческими регионами Российской Федерации являются Южный – ЮФО и Северо-Кавказский – СКФО Федеральные округа. В настоящее время, по данным Минсельхоза России [1], выращиванием винограда занимаются более 170 специализированных хозяйств в Краснодарском крае, Ставропольском крае, республике Дагестан, Кабардино-Балкарской, Чеченской Республиках и Ростовской области, из них только 87 имеют заводы первичного виноделия, около 400 предприятий осуществляют розлив винодельческой продукции, 125 предприятий Крыма имеют лицензии на производство винодельческой продукции.

В последние годы интерес к отечественной винодельческой продукции неуклонно растет. Российская продукция начинает постепенно вытеснять импортные напитки. Уже в начале 2015 года доля российского вина на рынке достигла рекордного показателя 75 %. Хотя в предшествующие годы она не поднималась выше 60 %. Сокращение импорта и увеличение российского производства, в том числе и за счет Крыма, – таковы главные причины роста доли отечественного вина.

Важной задачей современного производителя является обеспечение высокого качества выпускаемой продукции. Но на пути к осуществлению цели стоят такие проблемы: как острая нехватка сырьевой базы, недостаточная поддержка от государства, длинный инвестиционный цикл, высокие риски, жесткая конкуренция с продукцией иностранных производителей, в том числе с винами сомнительного качества за счет невысокой цены, использование в качестве сырья импортных виноматериалов.

Для обеспечения 90 % российского рынка вином из своего винограда площадь виноградников должна составлять примерно 350 тыс. га, сейчас, по данным Росстата, у России только 86,5 тыс. га. Из всего объема российского вина [2] – того, что разливается внутри страны – примерно треть производится из российского винограда, треть – из импортных виноматериалов, остальной – из неуточненного статистикой материала [3].

К сожалению, на отечественном рынке вина все еще находится в обороте значительное количество низкокачественной, зачастую и фальсифицированной продукции, нанося материальный ущерб и сдерживая развитие отечественного виноделия. Среди ряда факторов, обуславливающих данное положение дел, следует выделить отсутствие современных инструментальных методов, позволяющих установить критерии подлинности вин в дополнение к действующим нормируемым показателям [4]. Поэтому проблема оценки качества, а также установления подлинности винодельческой продукции имеет важное государственное значение и требует постоянного совершенствования уже существующих методов анализа, создания новых информативных, прецизионных и легко воспроизводимых методик для объективной оценки качества винодельческой продукции и сырья для ее производства.

Несмотря на большое количество исследований ученых, направленных на разработку методов идентификации винодельческой продукции (Агеевой Н.М., Аникиной Н.С., Гаврилиной В.А., Гержиковой В.Г., Гугучкиной Т.И., Марковского М.Г., Оганесянца Л.А., Панасюка А.Л., Положниковой М.А., Темердашева З.А., Якубы Ю.Ф., Garsia-Serrana H.L., Grandos J.Q., Gonzalez-Vin M.A., Lorez Martines M.C., Mir M.V., Perez-Coello M.S., Salvador M.D. и др.), в настоящее время нет однозначного решения данной проблемы.

В работах [5-6] показано, что при разработке новых методов контроля качества винодельческой продукции необходимо упорядочивать номенклатуру показателей качества и выделять наиболее информативные и важные. Отечественные и зарубежные ученые считают, что одним из важнейших показателей качества, как сырья, так и готовой продукции, является состав

органических кислот, их соотношение, наличие и количество свободной и связанной форм [7-25]. Доказано, что на дегустационную оценку вина преобладающее влияние оказывает массовая концентрация титруемых кислот виноградной ягоды (40 %) [26]. Следовательно, углубленное изучение поведения кислот, содержащихся как в сырье, так и в готовой продукции виноделия, и кислотно-основных равновесий, является важным для решения теоретических и практических задач в области оценки качества винодельческой продукции.

Обычно общепринято контролировать содержание титруемых кислот методами прямого или обратного титрования пробы продукции вручную растворами щелочей с использованием цветных индикаторов [27]. Причем для анализа окрашенных и мутных образцов проводят достаточно трудоемкую пробоподготовку или применяют потенциометрическую индикацию точки конца титрования, ведя процесс титрования до заданного значения рН или сняв всю кривую титрования [28-32].

Известные методики кулонометрического или потенциометрического титрования имеют ряд недостатков: не предусматривают автоматическую запись кривых титрования, точка конца титрования определяется визуально по цвету индикаторов или по показаниям рН-метра, нет последующей математической обработки данных, что значительно снижает информативность метода кислотно-основного титрования [29].

Поэтому поиск принципиально новых подходов к исследованиям винодельческой продукции, базирующихся на фундаментальных положениях, включающих знания о поведении кислот, содержащихся как в виноградном сырье, так и в готовой продукции, кислотно-основных равновесиях, и основанных на применении надежных, высокоточных, автоматизированных методик, позволяющих выявить качественную продукцию, является актуальным.

Сущность работы состоит в разработке теоретических и практических основ эффективных методов и алгоритма оценки качества винодельческой продукции с применением автоматизированного потенциометрического титрования с

кулонометрической генерацией титранта и автоматической записью кривых титрования.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБНУ СКЗНИИСиВ в период с 2001 по 2016 гг. по темам: «Разработать комплексные высокоэффективные типовые технологии производства и стабилизации виноградных вин с использованием новых и перспективных сортов винограда и новейших способов физико-химических воздействий», 2001-2005 гг., № госрегистрации 01200309463, 04.16.04.06 «Разработать сортовые и сепажные технологии производства виноградных вин прогнозируемого качества и потребительской безопасности на основе использования методов биотехнологии», 2011-2013 гг., № госрегистрации 01201155906 и 0689-2014-0018 «Разработать методологические положения формирования системы интегрального контроля качества и безопасности винодельческой продукции, обосновать систему критериальных показателей безопасности и качества», 2014-2016 гг., № госрегистрации 114081250026.

**Цель и задачи исследований.** Цель исследований – теоретическое обоснование и разработка методов оценки качества винодельческой продукции, совмещающих амперостатическую кулонометрию с непрерывной потенциометрической индикацией измерений и математический анализ кривых титрования.

В соответствии с поставленной целью исследований были определены следующие основные задачи:

– теоретически обосновать методологические подходы к разработке эффективных методов оценки качества винодельческой продукции на основе новых знаний о кислотно-основных равновесиях;

– осуществить мониторинг соотношений концентраций между органическими кислотами и катионами щелочных и щелочноземельных металлов, входящими в состав подлинной и фальсифицированной винодельческой продукции;

- теоретически обосновать и экспериментально подтвердить целесообразность разработки новых методов оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции путем сравнения данных потенциометрического анализа столовых вин и модельных систем органических кислот с целью выделения критериев оценки качества готовой продукции;
- исследовать влияние сорта винограда, места его произрастания, продолжительности хранения вина на варьирование физико-химических показателей винограда и вина, в том числе, на критерии качества продукции;
- установить влияние технологии переработки винограда на кислотный, катионный состав столовых сухих вин и вид кривых титрования;
- осуществить интегральный анализ экспериментальных данных (органические кислоты, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, фенольные соединения) винодельческой продукции различных типов и разработать методики идентификации вин и винных напитков;
- разработать алгоритм оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции на основе обобщения полученных теоретических положений и экспериментальных данных.

**Научная концепция** диссертационной работы заключается в познании закономерностей и механизмов, разработке научных основ и предложении эффективных методов оценки качества винодельческой продукции, базирующихся на расширении знаний о строении и кислотно-основных равновесиях в разбавленных растворах органических кислот, оперативной оценке содержания различных форм органических кислот и выборе новых информативных критериев оценки, применимых для контроля на всех стадиях производства.

**Научная новизна.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность оценки качества винодельческой продукции объективными методами, основанными на автоматическом определении суммы органических кислот, их титруемой части, суммы катионов щелочных, щелочноземельных металлов и расчете критериев интегрального состава

винодельческой продукции по кривым титрования, получаемым с применением кулонометрически генерируемого титранта и непрерывной записью всей кривой с помощью потенциометрической индикации.

Установлена взаимосвязь между качественным составом и видом кривых титрования анализируемых объектов. Доказано наличие корреляции между концентрацией отдельных компонентов (органические кислоты, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, фенольные вещества, аминокислоты) и значениями критических точек (областей).

Экспериментально доказана возможность интегрального анализа состава кислот вин и выявления доли вина в винных напитках с применением потенциометрического титрования кулонометрически генерированным титрантом.

Получены новые знания об изменении состава органических кислот в зависимости от сорта винограда, места его произрастания, режимов технологических операций в процессе производства винодельческой продукции.

Теоретически обоснованы и разработаны новые методики определения содержания суммы свободных и связанных органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, аминокислот, буферной емкости, золы и ее щелочности, активной кислотности в винодельческой продукции.

Обоснованы и рассчитаны количественные критерии подлинности вин, установлены диапазоны варьирования значений критериев для высококачественных столовых вин.

С использованием модельных систем доказано существование моно-, двух- и трехосновных органических кислот вина в димерных формах. Предложены механизмы димеризации кислот вина за счет образования колец между карбоксильными группами с помощью водородных связей. Показаны объемные модели с образованием одного или двух внутренних колец димеров изученных кислот вина.

Новизна технологических и технических решений подтверждена патентами РФ на изобретения (3) и свидетельствами на базу данных (2).

**Теоретическая, практическая значимость и реализация результатов исследований.** Теоретическая значимость. Получены новые знания об изменении в вино материале количественного состава органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов и специфических критериев анионного и катионного состава в процессе брожения и на стадии формирования вина от сорта винограда, технологических операций и их режимов. Продолжено развитие теоретических представлений о кислотно-основных равновесиях в продуктах виноделия моно-, двух- и трехосновных кислот, найдены величины концентрационных констант диссоциации кислот. Теоретически обоснована целесообразность автоматического определения общей кислотности, титруемой кислотности, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, рН, зольности, буферности и суммы свободных аминокислот в винах и винограде – сырье для их производства по кривым титрования с применением кулонометрически генерируемого титранта и непрерывной записью всей кривой с помощью потенциометрической индикации.

Разработан алгоритм оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции, основанный на определении значений разных критериев системой методов с применением потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта и автоматической записью кривых титрования.

Практическая значимость. На базе современного приборного парка и компьютерных технологий созданы автоматические установки для титрования винодельческой продукции, включающие источник постоянного тока для генерации титранта, специальные конструкции электролитических ячеек, входящих в блок для электролиза и автоматического определения рН в процессе титрования. Запись кривых титрования и их математический анализ проводится с помощью современных компьютерных технологий (патенты РФ № 2384841, № 131192).

Разработаны методики определения суммарного содержания органических кислот, их титруемой части, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовой концентрации золы, щелочности золы, буферности и

активной кислотности в винодельческой продукции методом автоматического титрования кулонометрически генерируемым титрантом, с записью кривых pH–t, с (потенциометрическая регистрация – время титрования) (СТО 00668034-041–2013, СТО 00668034-083–2016, СТО 00668034-084–2016, патент РФ № 2631489).

Разработаны эффективные критериальные методы идентификации готовой винодельческой продукции (вин) на основе анализа кривых титрования (патент РФ № 2384841, свидетельство на базу данных № 2013620359, СТО 00668034-056–2014, 00668034-066–2015, СТО 006680-083–2016, патент РФ № 2631489).

Проведено экономическое обоснование разработанных методов.

Основные положения диссертации внедрены в учебный процесс при выполнении выпускных квалификационных работ и в рамках диссертационных исследований аспирантов на кафедре стандартизации, метрологии и управления качеством ФГБОУ ВО КубГТУ, использованы по курсу «Современные технологии производства винодельческой продукции. Методы оценки подлинности» в Краснодарском филиале ФГАОУ ДПО «Академия стандартизации, метрологии и сертификации». Созданы методы оценки качества винограда и винопродукции, внедрение которых на ООО «Олимп», ЗАО «СЛАВПРОМ» и ООО «Бахус» позволило оптимизировать сроки уборки винограда, повысить качество готовой продукции и получить фактический экономический эффект 60,0, 60,0 и 70,0 рублей с дал готовой продукции соответственно.

**Методология и методы исследований.** Для решения задач и достижения поставленной цели применен системно-технологический подход, включающий методы теоретического анализа, экспериментальных исследований и моделирования.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Научно-обоснованный подход к решению проблемы оценки качества винодельческой продукции, базирующийся на полученных новых знаниях о составе органических кислот, кислотно-основных равновесиях и результатах

изучения отличий качественно-количественного состава органических кислот винограда, подлинной и фальсифицированной винодельческой продукции.

2. Взаимосвязь между качественными показателями вин различных типов и видом кривых титрования виноградного сусла, виноматериалов и готовой продукции в зависимости от сорта винограда, места его произрастания, технологии переработки и продолжительности хранения вина.

3. Информативные критерии, основанные на систематизации и сравнении экспериментальных данных столовых вин и модельных систем.

4. Новые методы оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции с применением непрерывного потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием.

5. Алгоритм оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции на основе обобщения полученных теоретических положений и экспериментальных данных.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены, обсуждены и одобрены на: II Всероссийской научной конференции «Химия многокомпонентных систем на рубеже XXI века» (Махачкала, 2002), IV Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа, «ЭМА-2004» (Уфа, 2004), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), «Новации и эффективность производственных процессов в виноградарстве и виноделии (Краснодар, 2005); «Методологические аспекты создания прецизионных технологий возделывания плодовых культур и винограда» (Краснодар, 2006); II Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2007» (Краснодар, 2007), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), Международном научно-практическом форуме «Роль экологизации и биологизации в повышении эффективности производства плодовых культур, винограда и продуктов их переработки», (Краснодар, 2013), III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017), 1-й Международной научно-практической конференции «Инновационный мир

современного виноградарства и виноделия: Россия. InnoWino Russia-2017», (Краснодар, 2017). В полном объеме работа доложена, обсуждена и одобрена на расширенном заседании Методического совета функционального научного центра «Виноградарство и виноделие» ФГБНУ СКФНЦСВВ.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 70 научных работ, в том числе 33 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, получено 3 патента РФ на изобретения и 2 свидетельства РФ на базу данных.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (328 наименований) и приложений. Основной текст диссертации изложен на 320 страницах компьютерного текста, содержит 64 таблицы, 99 рисунков.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность д-у с.-х. наук, профессору Гугучкиной Татьяне Ивановне за поддержку и помощь в получении экспериментального материала; д-у хим. наук, профессору Стрижову Николаю Константиновичу за участие в проводимых исследованиях и помощь при математической обработке массивов экспериментальных данных.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру техн. наук, профессору Агеевой Наталье Михайловне за ценные рекомендации, помощь в изложении материалов диссертационной работы и поддержку.

Автор также благодарит всех, кто участвовал в данной работе.

# **1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

## **1.1 Современные подходы к оценке качества винодельческой продукции**

Качество определяет потребительские свойства готовой продукции и, как следствие, её конкурентоустойчивость. Являясь одним из решающих факторов развития экономической системы производительных сил и отношений, качество служит основой для совершенствования современного производства и формируется под воздействием восприимчивости предприятий к оперативному использованию последних достижений научно-технического прогресса, тщательному изучению требований внутреннего и внешнего рынков, различных категорий потребителей [33].

### **1.1.1 Понятие и проблемы качества винодельческой продукции**

Понятие “качество” многомерно и определяется, прежде всего, в терминах удовлетворенности потребителя и отсутствии несоответствий. Согласно стандартной международной терминологии качество (quality) – степень соответствия комплекса присущих характеристик установленным требованиям. Термин «качество» может употребляться с прилагательными превосходное, хорошее, плохое. Термин «требование» определяется как потребность (ожидание), которое установлено, общепринято или является обязательным [34].

Качество можно определить и как – общую совокупность требований, относящихся к маркетингу, разработке, производству, техническому обслуживанию, применение которых позволяет получить готовую продукцию, которая при своем использовании удовлетворяет ожидания потребителя. Так как у потребителя могут измениться потребности и ожидания, качество является переменной величиной.

В производственном процессе создании винодельческой продукции формируется совокупность объективно существующих свойств и характеристик,

объединенных в понятие качество, постоянное повышение которого требует непрерывного совершенствования организации производства, эффективность которого достигается успехами современного научно-технического прогресса. Проблема качества в виноделии является объектом особого внимания. Получению высококачественных вин посвящены многочисленные теоретические исследования и прикладные разработки отечественных и зарубежных ученых [35-45]. В тоже время достижение массового производства биологически полноценных, гигиеничных, безопасных для человека и среды обитания продуктов виноделия постоянного состава и стабильно высокого качества при максимальной экономии материальных, трудовых и энергетических затрат продолжает оставаться актуальным.

Улучшение качества винодельческой продукции – проблема комплексная. Она включает повышение качества сырья, технического уровня, технологической культуры производства, а также адекватную оценку и достоверный контроль уровня качества исходной, промежуточной и конечной продукции и технологий. Последняя задача (проверка качества) представляется принципиально важной, так как от точности ее решения зависит практически эффективность управления качеством.

Если качество винограда и продуктов его переработки – совокупность свойств, обуславливающих их способность удовлетворять требованиям потребителя, которые определяются свойствами продукции вызывать гармоничные ощущения аромата (букета) и вкуса, то задача контроля качества заключается в том, чтобы сделать оценку его по этим признакам максимально полной. Сейчас оперативный контроль качества винограда осуществляют преимущественно по значениям двух показателей – массовой концентрации сахаров и титруемой кислотности, причем первый показатель часто является решающим, по значению которого судят о технической или физиологической зрелости винограда.

На качество продуктов виноделия, в том числе вина, влияют особенности состава винограда как исходного сырья. Сортовые особенности винограда зависят

от закономерностей накопления и перехода в продукты его переработки не только моносахаров, но и таких компонентов как: органические кислоты, металлы (в том числе микроэлементы), фенольные, азотистые и ароматические вещества, полисахариды, липиды, ферменты, витамины, пестициды и др. Если вино приготовлено из здорового, кондиционного винограда, выращенного в благоприятных почвенно-климатических условиях для целенаправленного использования со строгим выполнением всех агротехнических, технологических и санитарно-гигиенических норм и правил на всех этапах производства, то обозначенная цель достигается намного легче. Поэтому, обеспечение качества готовой продукции начинается с возделывания виноградного растения и обязано сопровождаться мерами, которые способствуют накоплению оптимального количества важных компонентов и предотвращению или ограничению обогащения винограда и продуктов его переработки нежелательными веществами. Следовательно, мнение, согласно которому качество винограда практически всегда отождествляется с его сахаристостью неоднозначно и не может быть признано единственным критерием оценки качества винограда.

С определенной вероятностью можно утверждать, что основное целевое назначение контроля качества в виноделии – своевременно получать информацию о ходе технологических процессов и также оперативно вносить в случае необходимости соответствующие коррективы.

В настоящее время винодельческую продукцию в Российской Федерации изготавливают по технологическим инструкциям для конкретных типов и наименований с соблюдением требований, действующих на территории государства. Данные требования должны способствовать выработке высококачественных продуктов, способных конкурировать с аналогичной продукцией ближнего и дальнего зарубежья [46].

Согласно принятым в Российской Федерации терминам и соответствующим определениям [47] под винодельческой продукцией понимают пищевую продукцию, произведенную в результате полного или неполного брожения ягод свежего винограда, виноградного сусла, либо произведенную с последующей

перегонкой виноматериалов и выдержкой или без выдержки, либо произведенную в результате полного или неполного брожения ягод свежего винограда, виноградного сусла с добавлением одного или нескольких таких продуктов, как ректифицированный этиловый спирт, произведенный из пищевого сырья, виноградный дистиллят, винный дистиллят (в том числе ректифицированные), сахаросодержащие продукты, вкусовые добавки, ароматизаторы, диоксид углерода, вода, указанные в технических документах на такую продукцию.

К продуктам виноделия, полученным из винограда, с объемной долей этилового спирта до 22,0 % в Российской Федерации относят [47]: вино; вино столовое; вино защищенного географического указания; вино защищенного наименования места происхождения; ликерное вино; ликерное вино защищенного географического указания; ликерное вино защищенного наименования места происхождения; ликерное вино защищенного географического указания выдержанное; ликерное вино защищенного наименования места происхождения выдержанное; игристое вино; игристое вино географического наименования; игристое вино с защищенным географическим указанием; игристое вино с защищенным наименованием места происхождения; игристое жемчужное вино; игристое жемчужное вино географического наименования; игристое жемчужное вино с защищенным географическим указанием; игристое жемчужное вино с защищенным наименованием места происхождения; игристое вино традиционного наименования; игристое вино выдержанное; игристое вино коллекционное; винный напиток.

Данная продукция по физико-химическим показателям должна удовлетворять требованиям, представленным в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические показатели винодельческой продукции с объемной долей этилового спирта до 22,0 %

Наименование показателя	Нормативный документ				
	ГОСТ 32030-2013 «Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия»	ГОСТ Р 55242-2012 «Вина защищенных географических указаний и вина защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия»	ГОСТ 32715-2014 «Вина ликерные, вина ликерные защищенных географических указаний, вина ликерные защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия»	ГОСТ 33336-2015 «Вина игристые. Общие технические условия»	ГОСТ 31729-2015 «Напитки винные. Общие технические условия»
1	2	3	4	5	6
объемная доля этилового спирта, %	8,5 – 15,0	в винах защищенных географических указаний – не менее 4,5 % и не более 15,0 %; в винах защищенных наименований места происхождения – не менее 4,5 % и не более 16,5 %	15,0 – 22,0	для игристых вин – 8,5 – 13,5; для игристых жемчужных вин – 9,0 – 12,5; для игристых вин традиционного наименования 10,5 – 13,0	не более 22,0; для насыщенных двуокисью углерода – не более 10,0 %

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
массовая концентрация сахаров, в пересчете на инвертный сахар, г/дм <sup>3</sup> :					
экстра брют	–	–	–	менее 6,0	–
брют	–		–	более 6,0 и менее 15,0	–
сухие	не более 4,0	не более 4,0	–	более 15,0 и менее 25,0	не более 4,0
полусухие	более 4,0 и менее 18,0	более 4,0 и менее 18,0	–	более 25,0 и менее 40,0	более 4,0 и менее 30,0
полусладкие	более 18,0 и менее 45,0	более 18,0 и менее 45,0	–	более 40,0 и менее 55,0	не менее 30,0 и менее 60,0
сладкие	не менее 45,0	не менее 45,0	–	более 55,0	не менее 60,0 и не более 300
массовая концентрация титруемых кислот в пересчете на винную кислоту, г/дм <sup>3</sup>	не менее 3,5	не менее 3,5	не менее 3,5	для игристых и жемчужных вин 5,0 – 8,0; для игристых вин традиционного наименования 5,5 – 8,0	не менее 3,5

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
массовая концентрация летучих кислот, в пересчете на уксусную кислоту, г/дм <sup>3</sup> , не более			1,20		1,0
для белых и розовых	в столовых винах – 1,10;  в винах географических наименований – 0,90	0,90	–	1,00	–
для красных	в столовых винах – 1,20;  в винах географических наименований – 1,00	1,00	–	1,20	–

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
<p>массовая концентрация приведенного экстракта, г/дм<sup>3</sup>, не менее</p>			<p>в ликерных винах, ликерных винах ЗГУ и ликерных винах ЗНМП – 16,0; в ликерных винах ЗГУ и ликерных винах ЗНМП выдержанных – 18,0</p>		<p>–</p>
<p>для белых</p>	<p>в столовых винах – 16,0; в винах географических наименований – 17,0</p>	<p>в винах защищенных географических указаний – 17,0; в винах защищенных наименований места происхождения – 18,0</p>	<p>–</p>	<p>16,0; для игристых и игристых жемчужных вин географического наименования и с защищенным географическим указанием 17,0; для игристых и игристых жемчужных вин с защищенным наименованием места происхождения 18,0</p>	<p>–</p>

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
<p>массовая концентрация приведенного экстракта, г/дм<sup>3</sup>, не менее</p> <p>для розовых</p>	<p>в столовых винах – 17,0; в винах географических наименований – 18,0</p>	<p>в винах защищенных географических указаний – 18,0; в винах защищенных наименований места происхождения – 19,0</p>	<p>–</p>	<p>17,0; для игристых и игристых жемчужных вин географического наименования и с защищенным географическим указанием 18,0; для игристых и игристых жемчужных вин с защищенным наименованием места происхождения 19,0</p>	<p>–</p>

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
<p>массовая концентрация приведенного экстракта, г/дм<sup>3</sup>, не менее</p> <p>для красных</p>	<p>в столовых винах – 18,0; в винах географических наименований – 19,0</p>	<p>в винах защищенных географических указаний – 19,0; в винах защищенных наименований места происхождения – 20,0</p>	<p>–</p>	<p>18,0; для игристых и игристых жемчужных вин географического наименования и с защищенным географическим указанием 19,0; для игристых и игристых жемчужных вин с защищенным наименованием места происхождения 20,0</p>	<p>–</p>
<p>массовая концентрация остаточного экстракта, г/дм<sup>3</sup>, не менее</p>	<p>–</p>	<p>–</p>	<p>–</p>	<p>–</p>	<p>6,0</p>

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
массовая концентрация лимонной кислоты, г/дм <sup>3</sup> , не более	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
массовая концентрация общего диоксида серы, мг/дм <sup>3</sup> , не более	в сухих винах – 200; в полусухих, полусладких и сладких – 300		200,0	200,0	в сухих – 200,0; в полусухих, полусладких и сладких – 300,0
массовая концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup> , не более	–		–	10,0	–
давление двуокиси углерода в бутылке при температуре 20°С, кПа	–		–	для игристых вин – не менее 300; для игристых жемчужных от 100 – 250; для игристых вин традиционного наименования – не менее 350	не менее 150
массовая концентрация сорбиновой кислоты, мг/дм <sup>3</sup> , не более	200		–	–	200

Как видно (табл. 1.1) в готовой винодельческой продукции в зависимости от ее типа количество контролируемых нормируемых показателей невелико – 8 (в столовых винах), 7-8 (в винных напитках), – 9 (в игристых винах). В процессе производства винодельческой продукции проверку качества сырья, виноматериалов, готовой винодельческой продукции осуществляют на этапе технологического процесса по точечным показателям, например, при производстве столового вина:

- в свежем винограде – контролируют массовую концентрацию сахаров; массовую концентрацию титруемых кислот; определяют примесь других ампелографических сортов, соответствующих по ботаническому виду и окраске ягод основному сорту и не соответствующих по ботаническому виду и окраске ягод основному сорту; массовую долю раздавленных ягод для ручной уборки или машинной уборки; массовую долю ягод, поврежденных болезнями и вредителями; массовую долю органических примесей (листья, побеги);

- настоек мезги – контролируют массовую концентрацию общего диоксида серы, время настаивания и температуру;

- на этапе брожения – объемную долю этилового спирта и температуру;

- в столовых виноматериалах – объемную долю этилового спирта, массовую концентрацию сахаров в пересчете на инвертный сахар, массовую концентрацию титруемых кислот в пересчете на винную кислоту, массовую концентрацию летучих кислот в пересчете на уксусную кислоту, массовую концентрацию общего диоксида серы, массовую концентрацию лимонной кислоты, массовую концентрацию сорбиновой кислоты;

- в готовой продукции – органолептические показатели и физико-химические показатели в соответствии с таблицей 1.1, кроме того контролируют содержание токсичных элементов, розливостойкость и микробиологическое состояние.

Правила производства винодельческой продукции из винограда не предусматривают полного контроля качества, определения таких важных компонентов, например, как фенольный комплекс, содержание органических

кислот и катионов металлов, контроля изменения концентрации органических кислот на этапах приготовления продукции и др., что позволило бы корректировать режимы технологического процесса и получить готовую продукцию гарантированно высокого качества.

В условиях жесткой конкуренции, когда главной целью винодельческих производств является получение высококачественной продукции, востребованной потребителем, контроль качества должен быть интегральным и основываться на результатах научно-технического прогресса, позволяющих оценить соответствие свойств объекта качества заданным параметрам.

К проблемам качества винодельческой продукции остро относится и тот факт, что продукты переработки винограда легко поддаются фальсификации. Этим пользуются с давних времен люди, жаждущие легкой наживы [48].

Фальсификацией (от латинского *falsifico* – подделываю) винодельческой продукции является изменением состава или типа вина, оформление продукции под более дорогую, изменение технической документации на продукцию [49].

К наиболее распространенной фальсификации винодельческой продукции относят:

- привнесение воды, плодово-ягодных сырья и вытяжек из плодов и ягод;
- производство суррогатов путем сбраживания водных экстрактов виноградных выжимок (изюма);
- изготовление суррогатов без использования продукции переработки винограда, в том числе с внесением искусственных красителей;
- использование ректифицированного спирта и концентрированных соков;
- сортовая подмена;
- замена вина более дешевым вином (винным напитком), с подделкой маркировки;
- нерегламентированное использование сахара или сахаросодержащих продуктов, для повышения крепости, уменьшение сроков выдержки;
- ароматизация веществами органического синтеза;

– использование сахарозаменителей (аспартама, сахарина и других подобных искусственных веществ) [50-52].

Установить факт фальсификации возможно только идентификацией.

Цель идентификации – установление подлинности (натуральности) определенного вида или наименования товара с помощью анализов, и установление степени достоверности информации, которая приведена на этикетке или в сопроводительных документах [53].

Результат идентификации – соответствие или же несоответствие фактических значений показателей, которые заявлены в документах. Отрицательные результаты свидетельствуют о факте фальсификации.

В зависимости от вида фальсификации бывает сложно выявить и доказать наличие несоответствующей требованиям продукции общепринятыми стандартизированными методиками, так как суррогатная продукция обычно соответствует действующей нормативной документации по физико-химическим показателям. Обнаружить многочисленные примеси не всегда просто и требует решения нестандартных аналитических задач.

Для установления факта фальсификации первоначальным должен быть поиск идентификационных критериев качества, подделка которых невозможна или значительно затруднена, создание баз данных структурированной информации о предельных, допустимых и эталонных параметрах характеристических показателей или расчетных критериев качества винодельческой продукции и создание новых эффективных методик анализа, позволяющих осуществлять интегральный контроль качества.

### **1.1.2 Показатели качества винодельческой продукции**

Вино является сложной многокомпонентной системой и состоит из веществ, переходящих в него из винограда: углеводы, кислоты, азотистые вещества, фенольные вещества, ароматобразующие вещества, ферменты, витамины, минеральные вещества, и веществ, которые образовались при брожении и выдержке вина: этиловый спирт, глицерин (другие многоатомные спирты),

высшие спирты, летучие кислоты, альдегиды, сложные эфиры, кетокислоты, нелетучие кислоты (молочная, янтарная, пировиноградная) и другие (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Усредненный баланс химического состава виноградного сусла и вина, (г/дм<sup>3</sup>)

Вещества	Сусло	Столовое сухое вино		Ликерное вино	
		белое	красное	белое	красное
общий экстракт	200	20,5	24,0	176,0	180,0
в том числе углеводы (до 20 наименований)	194	2,5	4,0	162	163
органические кислоты (35 наименований)	8,0	7,0	6,0	5,5	6,0
фенольные вещества (до 60 наименований)	2,3	0,3	1,5	0,6	1,5
азотистые вещества (до 45 наименований)	2,5	0,8	1,0	1,5	1,7
минеральные вещества (до 20 наименований)	4,0	1,5	2,5	3,0	3,5
глицерин и другие многоатомные спирты	нет	8,0	9,0	2,8	3,0

В зависимости от условий разнообразия агроэкологических особенностей винодельческих районов, специфики возделывания, переработки винограда

разных сортов, извлечения и брожения сусла и технологических особенностей получения готовой продукции химический состав и качество определенных типов продукции могут значительно отличаться.

Как было рассмотрено выше, в Российской Федерации из всего многообразия компонентов для контроля качества готовой продукции определяют следующие физико-химические показатели в винах и винных напитках: объемную долю этилового спирта, массовые концентрации сахаров, титруемых, летучих и лимонной кислот, общего диоксида серы, приведенного экстракта. В игристых винах и игристых жемчужных винах дополнительно контролируют содержание железа и определяют давление двуокиси углерода в бутылках.

Однако качество винодельческой продукции, прежде всего, складывается из ее органолептических достоинств. Качественная продукция, не зависимо от вкуса потребителя, отличается необыкновенным балансом и гармонией. Вино может быть тонким, легким или крепким и энергичным, но качественное вино будет удивительно сбалансированным, запоминающимся, с гармоничным сочетанием ароматических и вкусовых качеств. Если общее впечатление от вина достаточно уникально и не забывается, то вино обладает качеством, которое называют запоминаемостью [54].

Определение термина «органолептический» произошло от сочетания греческих слов *organ* – орган, инструмент и *lepticos* – принимать и переводится как выявленный с помощью органов чувств.

Органолептический анализ – это анализ с помощью органов чувств (обоняния, вкуса и зрения), обеспечивающих организму получение информации о качестве продукта. Он складывается из восприятия и изучения всех возможных свойств продукции для определения ее качества в целом. Органолептический анализ в РФ проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа». Результатом органолептического анализа является органолептическая оценка дегустатора, определяемая с помощью качественных и количественных методов. Качественная оценка выражается с помощью словесных описаний, а количественная,

характеризующая интенсивность ощущений, – в числах (баллах). Методы органолептического анализа продукции заключаются в определении внешнего вида (прозрачность, наличие осадка), цвета, аромата (букета), вкуса с помощью органов чувств дегустатора. В ходе органолептической оценки вина дегустатор определяет внешний вид, изучая прозрачность, блеск и обращая внимание на наличие осадка. Цвет вина, его преобладающий оттенок и насыщенность, яркость цвета могут указать на такие особенности как сорт винограда, его спелость, длительность контакта суслу с мезгой, тип бочки, в которой вино созревало, возраст вина. Изучая аромат (букет) вина, дегустатор определяет относительную силу воспринимаемого ощущения, т.е. интенсивность; обращает внимание на период времени, на протяжении которого вино развивает или сохраняет свой уникальный аромат, прежде чем утратить индивидуальность (длительность), и качество – удовольствие, получаемое дегустатором от свойств, раскрывающих сортовые, региональные или типовые особенности вина. После первоначальной оценки аромата (букета) вина внимание дегустатора переключается на вкус и ощущения во рту. Дегустатор определяет чистоту вкуса, его интенсивность, изучает характер послевкусия и качество, и, наконец, уникальность дегустируемого вина. Для продукции, насыщенной двуокисью углерода, при определении внешнего вида дополнительно определяют пенистые и игристые свойства.

Точная оценка органолептических показателей винодельческой продукции возможна только при строгом соблюдении порядка проведения дегустации. Она основана на принципах субъективного анализа вкусовых, осязательных и обонятельных ощущений. Поэтому точным выполнением требований, предъявляемых к помещениям для дегустации, посуде, пробоподготовке, порядку предоставления проб и обработки результатов дегустационных баллов невозможно получить объективную оценку без высококвалифицированных испытателей-дегустаторов. Органолептический анализ должны проводить специалисты, обладающие опытом профессиональной деятельности и работы в области органолептического анализа, высокой индивидуальной

органолептической чувствительностью, способностью устанавливать тонкие различия в цвете, аромате и вкусе продукции. Дегустатор должен знать технологические особенности производства продукции, владеть навыками четкого выполнения методов органолептического анализа, навыками объективного определения своих ощущений и выражать их в баллах.

Требования к органолептическим показателям винодельческой продукции устанавливают в технологических инструкциях для конкретного наименования.

Органолептические свойства винодельческой продукции определяют различные химические компоненты, содержание которых в готовой продукции зависит, в первую очередь, от сортовых особенностей винограда, места произрастания и технологии его переработки. Основные компоненты винодельческой продукции больше влияют на вкусовые ощущения, чем на обоняние. Отличительную ароматическую характеристику продукции придают, напротив, менее важные компоненты или соединения, содержащиеся в незначительных количествах. Например, те фенольные соединения, которых в винодельческом продукте большинство (танины), вызывают вкусовые ощущения, тогда как фенольные соединения, содержащиеся в ничтожно малых количествах (винилфенолы, сиреневый альдегид), часто формируют аромат. Исключением является этиловый спирт: он вызывает определенные ощущения во рту, однако при этом обладает легким, но характерным запахом [55].

Среди наиболее важных химических компонентов винодельческих продуктов, обуславливающих и (или) оказывающих значительное влияние на цвет, аромат (букет), вкус и стабильность готового продукта выделяют сахара, спирты, фенольные соединения, аминокислоты, ароматобразующие вещества и кислоты.

*Сахара.* Содержание сахаров характеризует тип вина и его вкусовые особенности. В винограде европейских сортов содержатся глюкоза, фруктоза (в соотношении, близком к единице) и сахароза (до 1,5 %). При созревании и, особенно, перезревании винограда соотношение между глюкозой и фруктозой изменяется в сторону преобладания фруктозы. В винограде американских сортов

может содержаться до 10 % сахарозы. Сахара сосредоточены, в основном, в соке ягоды, в процессе переработки винограда претерпевают сложные биохимические превращения и служат источником образования этилового спирта и других новых соединений. Содержание сахаров в сусле составляет 15 – 35 г/100 см<sup>3</sup>.

Сладкий вкус вина обусловлен, в первую очередь, наличием сахаров, особенно глюкозы и фруктозы. Для возникновения ощутимой сладости, как правило, необходима концентрация выше 2 г/дм<sup>3</sup>. Поскольку остаточное количество сахара большинства столовых вин меньше этого показателя, они часто кажутся сухими. В тех случаях, когда сладость ощутима в сухих винах, она чаще всего является результатом наличия в них ароматических соединений в сочетании с умеренно-сладким вкусом этанола и глицерина. В концентрации, превышающей 2 г/дм<sup>3</sup>, сахара начинают проявлять ярко выраженный сладкий вкус, а также участвовать в создании «тела» вина. В высоких концентрациях сахара могут давать приторный вкус, а также ощущение жжения во рту. В тоже время, сахара могут смягчать резкие аспекты вин с повышенной кислотностью, горечью и терпкостью.

*Спирты.* В состав вина входит ряд спиртов, однако только этиловый спирт содержится в концентрации, достаточной для того, чтобы вызвать вкусовые ощущения. Этиловый спирт имеет сладковатый привкус, но кислотность вина снижает его сенсорную значимость. Роль этилового спирта заключается в том, что он значительно усиливает сладость сахаров. Кроме того, этиловый спирт ослабляет восприятие кислотности, в результате чего высококислотные вина кажутся более сбалансированными с менее выраженной кислотностью. В высоких концентрациях (выше 14 %<sub>об.</sub>) спирты вызывают ощущение жжения, которое возрастает с увеличением их концентрации в вине, и участвуют в создании тела, особенно сухих вин. Этиловый спирт также может увеличивать воспринимаемую интенсивность фенольных соединений, придающих вину горький вкус, подавляя ощущение обусловленной танинами терпкости [55].

Среди высокомолекулярных спиртов вина наиболее значимым является глицерин. Концентрация глицерина достаточна для того, чтобы участвовать в

подавлении ощущений кислотности, терпкости и горечи. Сладковатый привкус глицерина также может иметь значение для столовых сухих вин, в которых его концентрация часто превышает порог восприятия его сладости (более 5 г/дм<sup>3</sup>).

*Фенольные соединения.* Фенольные вещества вина представляют собой группу соединений, в состав которой входят красящие вещества (антоцианы) и дубильные (танины и таниды), обуславливающие полноту вкуса и оказывающие влияние на аромат, цвет, а также прозрачность вина.

Цвет красного винограда и вина определяется, в первую очередь, антоцианами, содержание которых в виноградной ягоде составляет от 300 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>, а в готовых красных винах обычно не превышает 500 мг/дм<sup>3</sup>. Антоцианы присутствуют в виноградной ягоде и вине в форме гликозидов, главным образом, 3-моноголикозидов, реже – 3,5-дигликозидов и 3-биозидов. В зарубежной литературе для обозначения гликозидов антоцианидинов часто применяется термин “антоцианины” [56], в отечественной литературе этот термин почти не употребляется и за гликозидами антоцианидинов сохранено название “антоцианы”. Основным представителем антоцианов винограда *Vitis vinifera* является моноголикозид мальвидина (свыше 50%), затем пеонидина, дельфинидина и петунидина, в меньшей концентрации содержатся моноголикозиды цианидина, ацилированные моноголикозиды мальвидина и пеонидина; у американо-европейских гибридных сортов преобладают дигликозиды. Состав антоцианов в виноградной ягоде зависит от сорта и места его выращивания [57]. Особенности строения антоцианов обуславливают разнообразие их окраски. Так на оттенки окраски влияет комплексообразование с ионами калия (красная), магния или кальция (синяя). При pH среды менее 6 окраска антоцианов красная (наиболее яркая при pH ~ 1–2), при pH среды около 6 – фиолетовая, при pH ~ 8 – синяя, а при pH ~ 10 – зеленая. Увеличение степени гидроксирования (дельфинидин) сдвигает окраску в синюю сторону, метилирования (мальвидин) – в красную. Технологический запас антоцианов в винограде составляет 32% от общего их количества и равен 600 мг/дм<sup>3</sup>. В процессе брожения на мезге в виноматериал переходит около 50% антоцианов

винограда, при нагреве мезги — до 90%. У большинства краснойгодных сортов винограда антоцианы содержатся лишь в кожице ягод, и только отдельные сорта (например, Гранатовый) имеют окрашенный сок. Параллельное выделение соединений танинов и антоцианов во время брожения значительно влияет на продолжительную стабильность цвета красных вин. Почти сразу они начинают полимеризоваться со свободными антоцианами. К концу брожения в составе таких полимеров могут оказаться около 25% антоцианов. Если вино созревает в дубовых бочках, на протяжении одного года — это количество может возрасти до 40 % [58]. Таким образом, красный цвет отражает не только количество, природу и состав молекул антоцианов в вине, но еще и виды, и количество производных танина, выделяющихся и сохраняющихся за время винификации [59].

В процессе созревания вина соединения антоцианов распадаются, в результате чего они становятся подвержены как необратимому окислению (дающему потемнение), так и превращению красных катионов флавилия в обесцвеченные гемиацетали. Чтобы эти процессы не развивались, необходимо, чтобы вино содержало значительное количество катехинов и процианидинов (производные танина), которые вместе со свободными антоцианами образуют стабильные полимеры.

Флавоноидные и изофлавоноидные фенольные соединения оказывают существенное влияние на вкус и ощущения во рту как вместе, так и по отдельности. Они составляют значительную группу полимеров (танинов). В вине они вызывают ощущение горечи и терпкости, влияют на цвет, тело и букет. Влияние каждого из них зависит от фенольного состава, их окисления, ионизации и полимеризации как друг с другом, так и с белками, ацетальдегидом, диоксидом серы или другими соединениями. Флавоноидные танины – основные фенольные соединения красных вин, а изофлавоноиды – основные фенольные соединения, содержащиеся в белых винах.

Катехины и их полимеры (процианидины и конденсированные танины) создают большую часть горьких и терпких винных ощущений. Катехины и процианидины, как правило, дают горечь, которая ощутима при концентрации

выше 40 г/дм<sup>3</sup> [60], конденсированные танины среднего размера дают горечь и терпкость, танинам большого размера свойственна, главным образом, терпкость.

Фенольные соединения винограда и вина также взаимодействуют с белками и катионами металлов, участвуя в формировании коллоидных и металлических помутнений.

*Аминокислоты.* В виноделии бесспорно существенна роль аминокислот – соединений органической природы, имеющих в строении атом азота. В винах содержатся алифатические аминокислоты (моноаминокарбоновые простые, такие как валин, аланин, лейцин, глицин; моноаминокарбоновые оксисодержащие – треонин, серин; диаминомонокарбоновые – аргинин, лизин и ароматические гомоциклические – тирозин, фенилаланин; гетероциклические – гистидин, пролин и триптофан), также могут накапливаться и моноаминокарбоновые серосодержащие – цистеин, цистин, метионин [61].

Технологическое значение аминокислот в производстве различных типов вин очень велико. Аминокислоты для дрожжей являются питательными веществами и в процессе брожения претерпевают значительные изменения в количественно-качественном составе: происходит гидролитическое дезаминирование аминокислот и образование аммиака с оксикислотами. Последние переходят в соответствующие высшие спирты. Также, в результате брожения, может происходить декарбоксилирование аминокислот и образование аминов, с последующим их дезаминированием, гидратированием в соответствующие спирты. Следовательно, аминокислоты косвенно участвуют в сложении аромата вина, увеличивая содержание высших спиртов [62]. Также на этапе созревания вин под действием кислорода воздуха из аминокислоты образуются альдегиды, влияющие на букет выдержанных вин.

*Ароматобразующие вещества.* Вино всегда считалось неповторимым напитком, прежде всего из-за завораживающего, пьянящего сложного аромата, обусловленного сложением фоновых, композиционных и специфических компонентов.

К представителям фоновых компонентов аромата вин, придающих винный тон, относятся летучие продукты брожения, образующиеся в результате алкогольного брожения преимущественно из сахаров и аминокислот (этиловый спирт, уксусный альдегид, этиловые эфиры уксусной, капроновой, каприновой, каприловой кислот, изобутиловый и изоамиловый спирты).

Для некоторых групп вин выделены специфические компоненты аромата. Например, известно, что сортовой аромат мускатов обусловлен терпенами, аромат Каберне-Совиньон –  $\alpha$ -,  $\beta$ -иононом (запах фиалки), для Токайских вин специфические компоненты аромата – изомасляный и изовалериановый альдегиды, для Мадеры, Портвейна – меланоидины, ацетали отвечают за аромат Хереса.

Многим винам ученые не смогли подобрать специфических компонентов аромата. Для этих вин аромат обусловлен сложной композицией компонентов, основными из которых являются: эфиры, кетоны, альдегиды, спирты и кислоты. Причем различные концентрационные соотношения данных компонентов могут создавать совершенно разные оттенки аромата вин.

Одну из главных ролей в образовании аромата (букета) вин играют высшие спирты. У таких высших спиртов как: 1-пропанол, 2-метил-1-бутанол запахи обычно сивушные, тогда как у гексанолов – травянистые. У самого важного фенольного спирта, 2-фенилэтанола запах с нотками роз. У тех высших спиртов, которые наиболее часто содержатся в винах, запах сильный и едкий. В низких концентрациях (от 0,3 г/дм<sup>3</sup> и менее) они добавляют букету сложности. При превышении этого уровня они начинают подавлять букет по мере увеличения их количества.

Из альдегидов наиболее важным является ацетальдегид, его доля в вине составляет более 90 %. При превышении порогового уровня ацетальдегид считается побочным тоном. В сочетании с другими окисленными соединениями он участвует в формировании традиционного букета хересов и других окисленных вин.

В винах находят более 160 сложных эфиров. Однако большинство из них встречается в незначительных количествах, многие имеют низкую летучесть или слабые запахи и незначительно влияют на аромат вина. Тем не менее, некоторые более распространенные эфиры встречаются в вине на пороговом восприятии или в превышающей его концентрации (образованные в результате реакции этанола и жирных кислот), и так как их части имеют фруктовые нотки, то эфиры могут оказывать сильное влияние на аромат молодых вин [63]. Особенно важен этилацетат, образующийся в процессе реакции этерификации между этанолом и уксусной кислотой. В малых концентрациях (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) этилацетат может добавить аромату (букету) сложности, в концентрации, превышающей 150 мг/дм<sup>3</sup>, он дает ацетон подобный побочный тон [64]. В здоровых винах его концентрация, как правило, менее 50 – 100 мг/дм<sup>3</sup>.

*Кислоты.* В настоящее время в вине идентифицировано свыше 400 нелетучих веществ, из которых основная роль многими авторами отдана кислотам, как важным показателям, определяющим химические и органолептические свойства готовых винодельческих продуктов [11, 56, 65-77]. Все кислоты, содержащиеся в винограде и вине, можно разделить на две группы: неорганические кислоты и органические кислоты.

Из неорганических кислот большое значение имеют угольная и сернистая кислоты. Угольная кислота практически не содержится в винограде, но содержится в вине. Она образуется в процессе брожения и ее концентрация в молодых тихих винах может достигать 1 г/дм<sup>3</sup>. Высокие концентрации угольной кислоты до 10 г/дм<sup>3</sup> возможны в игристых винах, в которых она образуется при естественном сбраживании сахара в герметичных емкостях.

Сернистая кислота также практически не содержится в винограде, но содержится в вине. Считается, что это продукт искусственного внесения диоксида серы в виноградное сусло (вино). Сернистая кислота широко используется в виноделии применением искусственного диоксида серы в качестве антисептика, антиоксиданта, ингибитора активного фермента полифенолоксидазы, однако являясь нежелательным продуктом в вине.

Из неорганических кислот в вине также содержатся фосфорная кислота в виде фосфатов и серная в виде солей, которые поступают в виноград из почвы. Фосфорная кислота и ее соли являются необходимым источником питания дрожжевых клеток.

Органические кислоты вина во главе других компонентов, определяют гармоничное сложение вкусовых ощущений и обуславливают качество продукции. Кислоты вина добавляют остроту и свежесть вкусу или придают ему нежность и мягкость. Вкус вина с чрезмерно высоким содержанием кислот будет резким, грубым, с выделяющейся негармоничной, жесткой (колючей) кислотностью. Пониженная кислотность сделает вкус вина плоским. Для гармоничного восприятия вкуса большое значение приобретает тонкий баланс кислотности и сладости вина или кислотности и терпкости (танинности) вина [69]. Малейшее нарушение гармонии может сделать вкус вина назойливым или грубым и жестким. Кислоты вина важны для стабильности цвета красных вин, так как удерживают водородный показатель на низком уровне. По мере роста уровня рН антоцианы меняют цвет и, в конечном итоге, могут посинеть. Кислотность также влияет на ионизацию фенольных соединений. Ионизированные фенольные соединения окисляются более активно, чем неионизированные. Соответственно вина с высоким водородным показателем (рН более 3,9) сильнее подвержены окислению и потери своего свежего аромата и молодого вкуса.

Активная кислотность вина играет важную роль в предотвращении бактериальных заболеваний, влияет на ферментативные процессы. Кислотность вина связана и с его стабильностью. При повышенной кислотности в винах снижается возможность образования железного касса, потому что в таких условиях железо (II) слабо окисляется в Fe (III), что, в свою очередь, препятствует образованию вызывающих касс танатов железа. Высокая кислотность вин уменьшает вероятность феррофосфатных помутнений. Существенное значение в увеличении стойкости вин к помутнению, обусловленному наличием избытка металлов, имеют некоторые органические кислоты, например, лимонная, образующая с ними прочные растворимые комплексы.

Летучие (жирные) кислоты – это одноосновные жирные кислоты, которые практически не содержатся в винограде, а образуются в процессе брожения (т.е. являются продуктом жизнедеятельности микроорганизмов). Из летучих кислот наиболее значимая – уксусная, на долю которой приходится в вине до 80% всех летучих кислот. В вине содержатся и другие летучие кислоты – муравьиная, масляная и пропионовая, однако их концентрации редко превышают порог восприятия. У всех этих кислот характерные резкие запахи, которые даже в незначительных концентрациях проявляются в виде побочных тонов. Частичным исключением является уксусная кислота. Она относится к вторичным продуктам спиртового брожения и на пороговом уровне может добавить аромату (букету) вина сложности. Однако при превышении порога распознавания (~1,0 – 2,0 г/дм<sup>3</sup>) становится серьезным дефектом.

Высокие концентрации уксусной кислоты могут образовываться при скисании вина – уксуснокислом брожении, вызываемом уксуснокислыми бактериями и являющимся болезнью вина. Такие вина бракуются и подлежат лечению.

Гомологи уксусной кислоты обычно имеют неприятный прогорклый запах. В здоровых винах их концентрация незначительна, но она резко возрастает при болезнях вина. Эти вина трудно излечить, они подлежат забраковке и уничтожению.

Кроме насыщенных жирных кислот в вине содержатся и ненасыщенные кислоты (имеющие в своем составе двойные связи). К ним относятся олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты (содержат в своем составе одну, две и три двойные связи соответственно). Эти кислоты содержатся в основном в липидах винограда (воска, покрывающего ягоду), в жирах вина в виде глицерида жирных кислот.

К нелетучим кислотам относятся:

- оксикислоты (содержат в своем составе гидроксильную группу);
- кетокислоты (содержат в своем составе кетогруппу);
- алифатические кислоты;

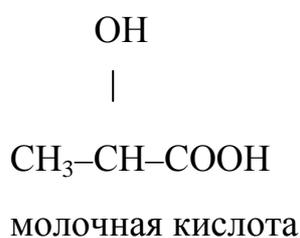
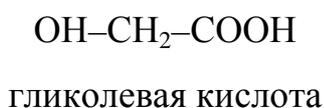
– монокарбоновые кислоты (содержат в своем составе одну карбоксильную группу);

– дикарбоновые кислоты (содержат в своем составе две карбоксильные группы);

– трикарбоновые кислоты (содержат в своем составе три карбоксильных группы).

–

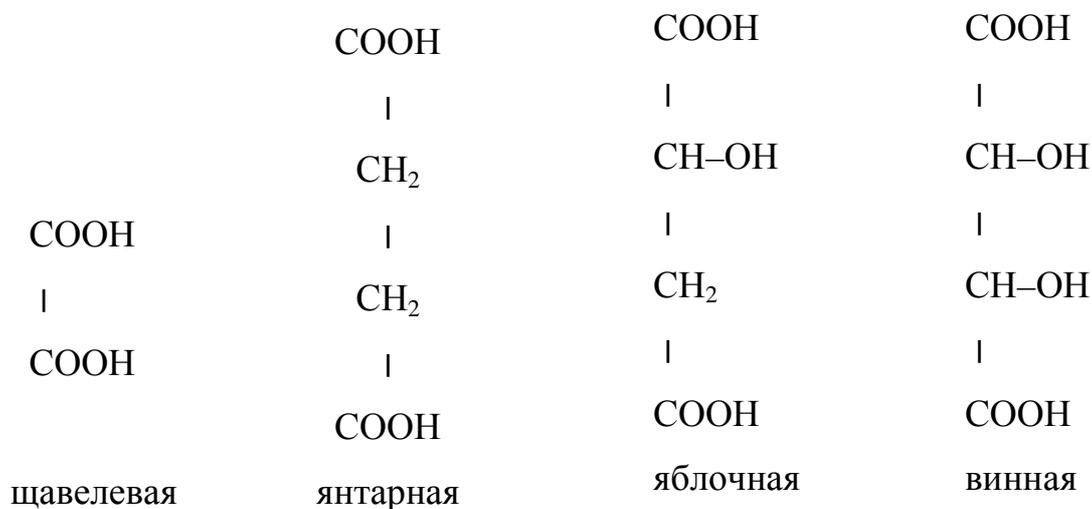
Оксикислоты:



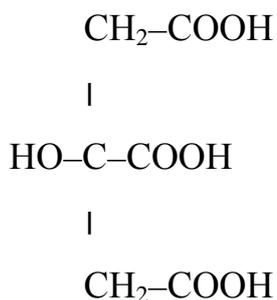
Характерный представитель кетокислот:



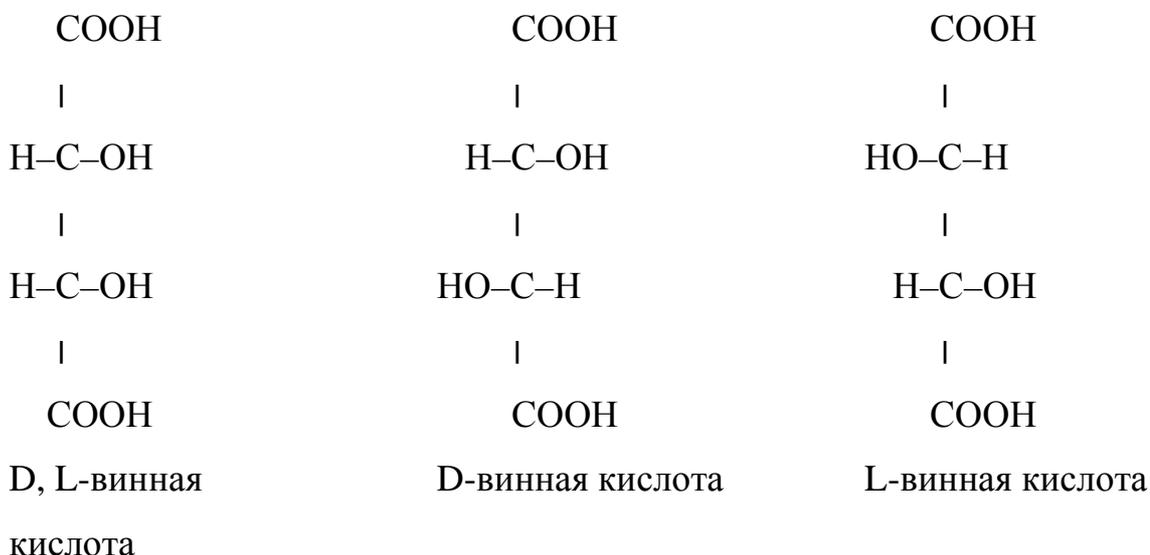
Дикарбоновые кислоты:



К трикарбоновым кислотам относится лимонная кислота



Винная кислота (виннокаменная, диоксиянтарная) имеет три стереоизомера:



Винная и яблочная являются основными карбоновыми кислотами виноградной ягоды. Винная кислота, с точки зрения виноделия, является наиболее важной из-за выдающейся роли, которую она играет в поддержании химической стабильности вина, его цвета и, наконец, в оказании влияния на вкус готовой продукции. Концентрация винной кислоты в виноградной ягоде варьирует в зависимости от сорта, почвы виноградника и некоторых других факторов. Одни сорта винограда склонны к высокому накоплению винной кислоты, а другие содержат более низкие ее концентрации. В виноградной ягоде в основном содержится D-винная кислота.

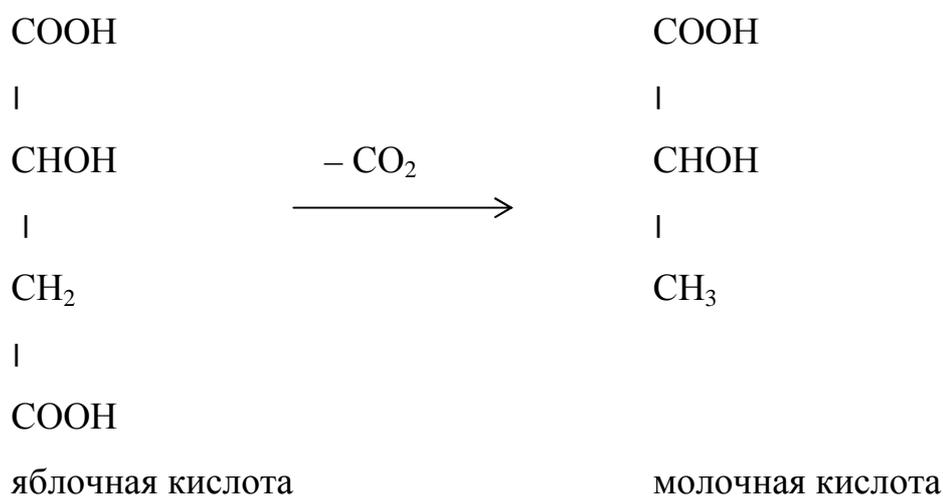
На долю винной кислоты приходится 40-60% в вине от всех нелетучих кислот. Винная кислота участвует в процессе созревания вина, оказывает влияние на его стойкость, особенно ее соли – такие как виннокислые калиевые и кальциевые. При повышенном содержании этих солей винной кислоты, а также их смеси (винного камня) в вине выпадает кристаллический осадок. Возникает «кристаллическое помутнение», что является признаком недоброкачества вина. Как правило, в процессе брожения и формирования вина происходит естественная кристаллизация тартратов. Однако для вин, приготовленных из определенных сортов винограда, образование осадка может начаться в непредсказуемое время, в том числе в бутылке вина. Поэтому необходимо выявлять сорта винограда с такой особенностью, и для придания вину стабильности против кристаллических помутнений, осуществлять обработку холодом или другие операции (например, добавление в виноматериал солей винной кислоты, кристаллы которых являются центрами кристаллизации, введения коллоидов, метавинной кислоты), приводящие к выделению осадка солей. [70-71].

Следует отметить, что французские ученые Жан Риберо-Гайон и Эмиль Пейно, советский ученый А.К. Родуполо уделяли большое внимание изучению роли винной кислоты в процессах созревания и старения вин. При многолетней выдержке винная кислота практически не этерифицировалась.

Яблочная кислота, как и винная, относится к дикарбоновым кислотам. Название яблочной кислоты происходит от латинского *Malum*, что означает "яблоко". Она находится почти во всех фруктах и ягодах, но наиболее часто ассоциируется с зелеными яблоками. Повышенное содержание яблочной кислоты в вине всегда чувствуется во вкусе, нарушая гармонию. Большое содержание яблочной кислоты придает «зеленый привкус», что является недостатком вина. Концентрация яблочной кислоты в вине меняется в зависимости от сорта винограда, при этом некоторые вина склонны к ее высоким уровням. Яблочная кислота содержится в незрелых ягодах винограда. В незрелом винограде яблочной кислоты больше, чем винной. Но по мере созревания винограда

содержание яблочной кислоты уменьшается и в созревшем винограде ее обычно в два раза меньше чем винной кислоты.

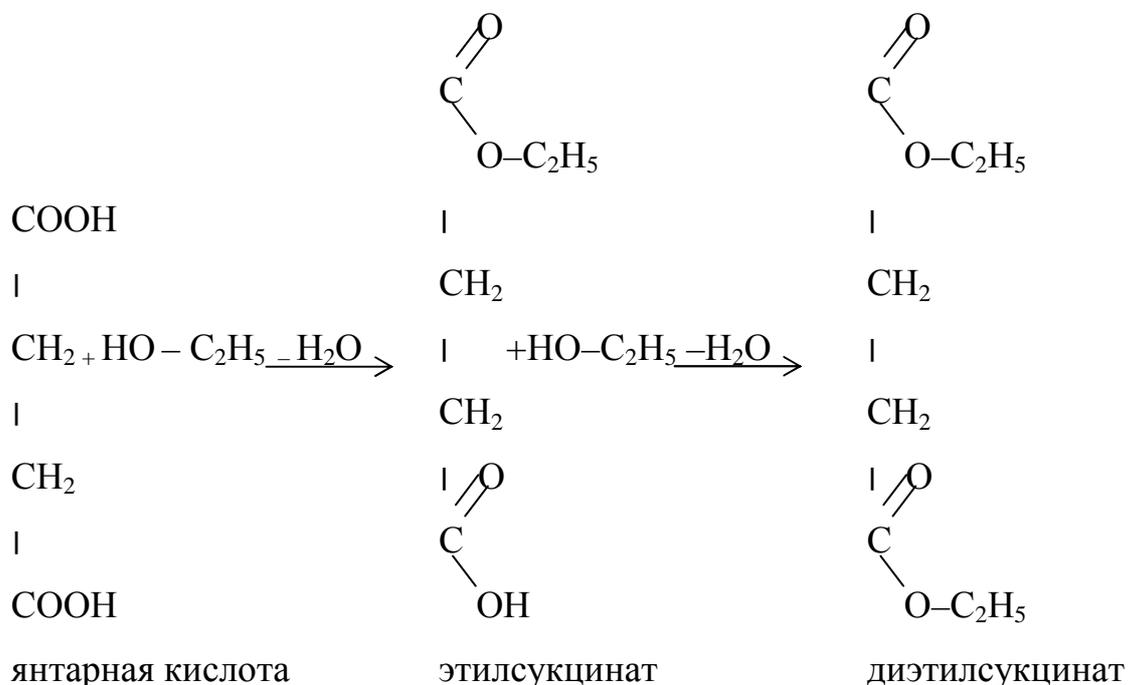
Содержание яблочной кислоты может быть снижено путем проведения яблочно-молочного брожения. В этом процессе, бактерии преобразуют сильную яблочную кислоту в более мягкую молочную кислоту. Этот процесс может быть полезным для некоторых вин, добавляя сложность и смягчая резкость яблочной кислотности, создавая "молочный" оттенок в аромате, но он может и придавать нежелательные привкусы, способствовать образованию помутнений в других винах [56]. Процесс утилизации яблочной кислоты бактериями, называемыми бактериями яблочно-молочного брожения, протекает следующим путем:



Яблочно-молочное брожение играет положительную роль для высококислотных вин, так как приводит к появлению в вине мягкого вкуса за счет снижения кислотности вина. По мнению французских ученых, яблочно-молочное брожение обязательно для получения высококачественных красных вин, таких как Бордосские. Для вин с невысокой кислотностью яблочно-молочное брожение является нежелательным, так как вино приобретет «плоский вкус» за счет сильного снижения кислотности. При интенсивном прохождении процесса яблочно-молочного брожения вино приобретает вкус кислой капусты.

Янтарная кислота содержится в небольшом количестве в винограде и образуется при брожении как вторичный продукт. По мере увеличения возраста

вина, в нем накапливается очень большое количество этилсукцината, а в длительно выдержанных винах – диэтилсукцината. Данные показатели являются показателями выдержки вина.



По данным [8] органические кислоты в виноградной лозе принимают активное участие в обмене веществ. Они образуются в процессе дыхания виноградного растения, относятся к продуктам неполного окисления углеводов, и являясь исходным материалом для последующего синтеза сахаров, жиров и белков.

В ягодах и зеленых листьях винограда в больших количествах содержатся винная и яблочная кислоты, в значительно меньших концентрациях – лимонная, янтарная, гликолевая, щавелевая и другие.

Согласно гипотезе Беннет-Кларка [78] синтез винной, яблочной, лимонной и других кислот в листьях винограда происходит за счет углеводов в соотношении 1:1.

По гипотезе Костычева [79] органические кислоты образуются путем азотистого метаболизма растений. Однако, скорее всего, обе гипотезы имеют равные права и их можно объединить в углеводно-азотистую.

Обмен веществ в живой клетке обеспечен различными реакциями, обусловленными пластическим и энергетическим обменом, распаде одних веществ, связанных с синтезом других [8]. В приведенной на рисунке 1.1. схеме эта связь показана между органическими кислотами, углеводами и аминокислотами [8].

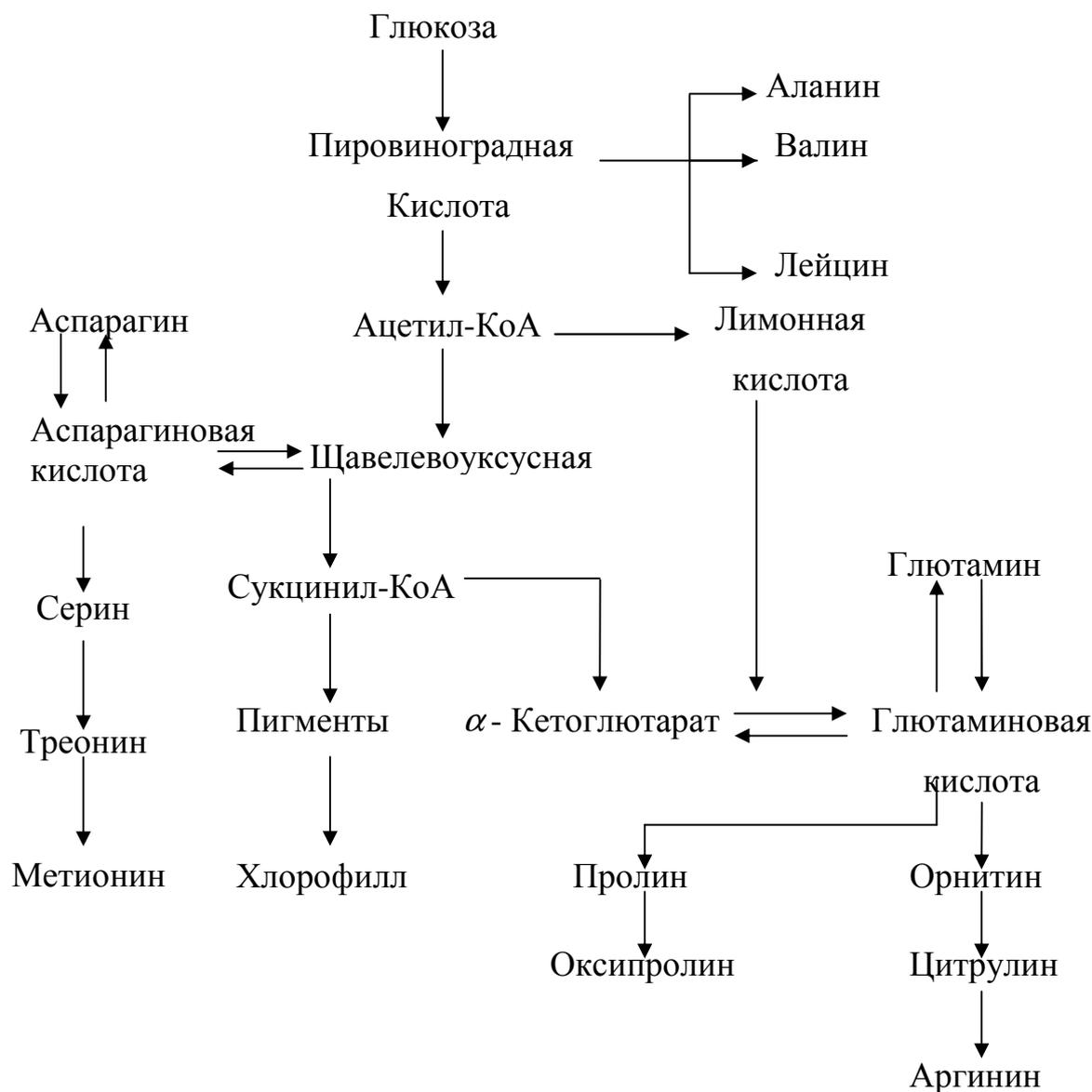


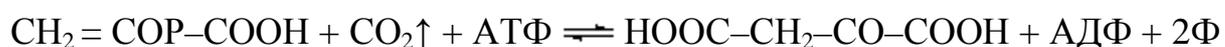
Рисунок 1.1 – Схема взаимодействий между органическими кислотами, углеводами и аминокислотами

Образование органических кислот происходит при распаде углеводов, при фотосинтезе в листьях, с последующей миграцией их в ягоды винограда. Также возможно, что органические кислоты синтезируются в зеленых виноградных ягодах [80].

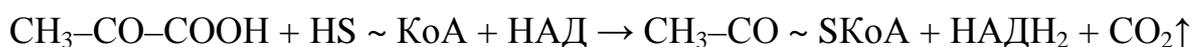
Почти все кислоты, входящие цикла Кребса, обнаружены в виноградном растении и вине (рис. 1.2) [81].

Согласно работе [82] в цикл Кребса фактически входят не только трикарбоновые кислоты, но и дикарбоновые, поэтому его можно назвать циклом ди- и трикарбоновых кислот. Этот цикл показывает последовательность протекания окислительно-восстановительных реакций, с переносом электронов (протонов) с участием специфических дегидрогеназ.

На первом этапе из углеводов образуется фосфоэнолпировиноградная кислота. Под воздействием фермента фосфоэнолпируваткарбоксилазы с участием аденозинтрифосфата (АТФ) происходит ее превращение в щавелевоуксусную кислоту по схеме:



На втором этапе из пировиноградной кислоты образуется ацетил-КоА по схеме:



Затем происходит образование уксусной кислоты после конденсации ацетил-КоА и щавелевоуксусной кислоты под действием фермента «энзим конденсации». Эта реакция катализируется ферментом, который носит название энзима конденсации.

При участии фермента аконитазы лимонная кислота превращается в цис-аконитовую кислоту, а последняя – в изолимонную. Изолимонная кислота в присутствии изоцитрикодегидрогеназы с НАДФ переходит в щавелевоантарную.

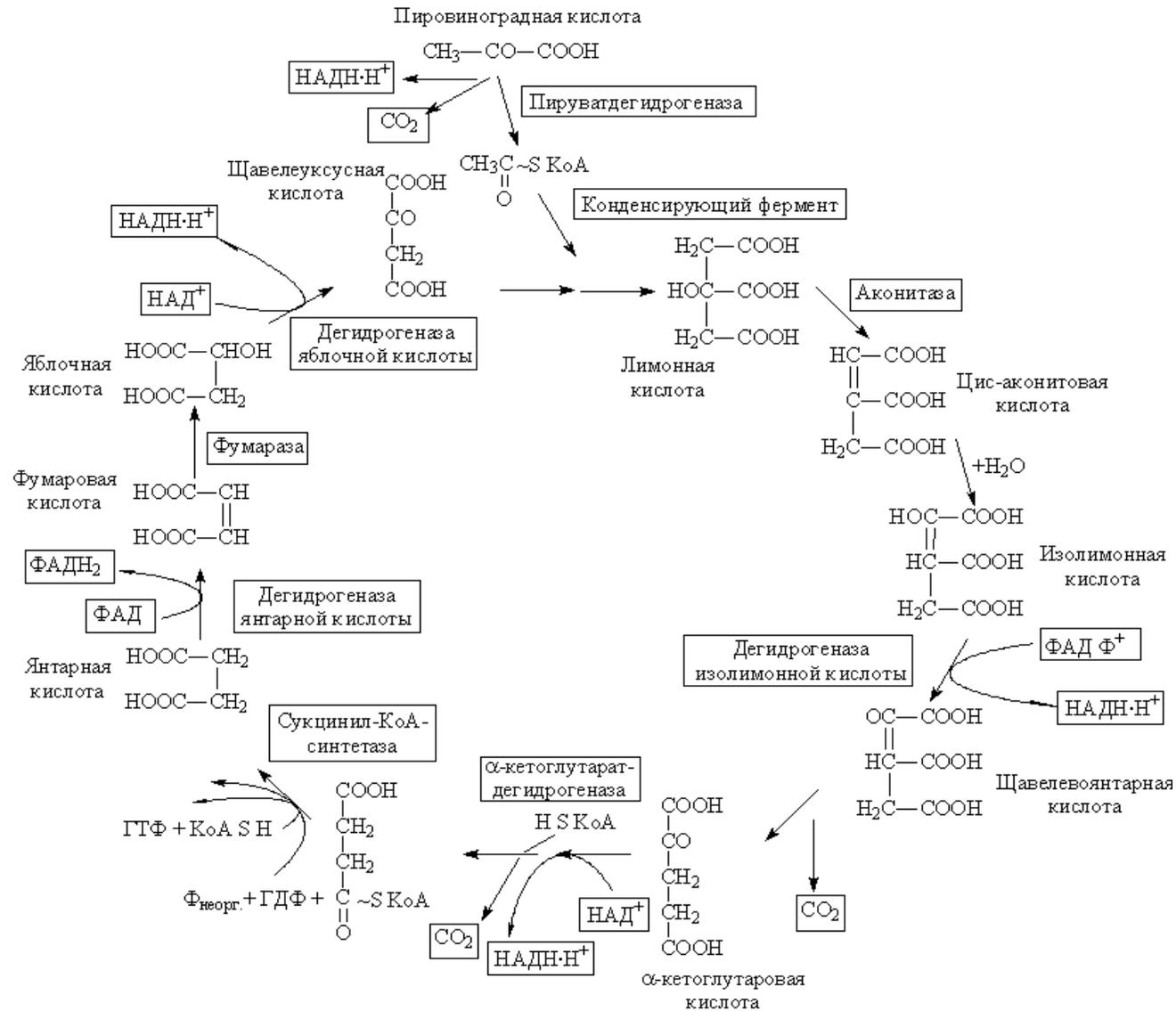
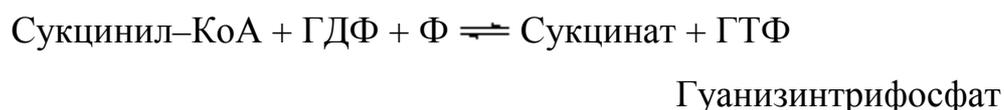


Рисунок 1.2 – Цикл Кребса (ЦТК Кребса) [82]

При декарбоксилировании щавелевоянтарной кислоты с образованием  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты происходит переход от три- к дикарбоновым кислотам.

В присутствии гуанизиндифосфата (ГДФ) и фосфора происходит окисление  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты сначала в сукцинил-КоА, затем последующее образование янтарной кислоты по схеме:



Затем янтарная кислота превращается в фумаровую кислоту под действием сукциндегидрогеназы, а гидратация фумаровой кислоты приводит к образованию яблочной. На конечном этапе происходит дегидратация яблочной кислоты с образованием щавелевоуксусной в присутствии маликодегидрогеназы, и цикл замыкается. Весь процесс окисления пировиноградной кислоты описывается схемой:



При этом выделяется энергия, равная 889,5 кДж/моль.

Многие авторы [82] изучали синтез органических кислот в процессе вегетации виноградного куста. В стеблях и листьях растения происходит неравномерное содержание кислот и сахаров на протяжении срока вегетации, колеблясь в зависимости от возраста листьев. В молодых листьях его кислотность больше, сахаристость меньше. По мере старения картина меняется на обратную: сахаристость увеличивается, а кислотность уменьшается. Максимум накопления кислот происходит в начале вегетации и созревания ягод. По данным многих исследователей (Б.Л. Афибян, В.В. Вильямс, И.А. Егоров, Е.Е. Елецкий, Н.М. Сисакян и др.) [8] установлено значительное снижение доли винной и яблочной кислот по мере созревания винограда, при этом содержание яблочной уменьшается более интенсивно. По мнению авторов [8] яблочная кислота в

период вегетации растения принимает в процессе дыхания более активное участие, чем винная. Содержание винной кислоты в ягодах максимально в начале июля и значительно снижается к середине октября. К моменту переработки винограда количество таких кислот, как янтарная, щавелевая и пировиноградная несколько снижается, а количество лимонной в процессе созревания постоянно увеличивается, хоть и незначительно. При достижении технической зрелости виноград содержит максимум лимонной кислоты (~ 0,41 г на 1 кг винограда), а содержание других кислот уже снижено до: яблочной ~ 4,15, винной ~ 6,35, янтарной ~ 0,12, щавелевой ~ 0,12 г на 1 кг винограда [8]. К стадии физиологической зрелости винограда происходит дальнейшее снижение количества винной, яблочной, щавелевой и янтарной кислот.

По нашему мнению есть генетическая связь с содержанием моносахаров и органических кислот, что видно из рисунка 1.3, построенного из данных работы [8]. Винная кислота практически является кислой формой углеводов и, очевидно, карбоксилируясь при димеризации, переходит в глюкозу на завершающей стадии созревания виноградной ягоды. На начальных стадиях вегетации этот процесс идет медленно.

При переработке винограда и в процессе производства вина происходят сложные биохимические превращения, и кислоты виноградной ягоды претерпевают значительные изменения. В процессе брожения суслу из сахаров образуются этиловый спирт и вторичные продукты брожения: альдегиды, жирные кислоты, высшие спирты, кетоны и сложные эфиры, а также другие компоненты, определяющие характерный тон брожения и фоновый аромат вина [83].

На потребительские свойства вина существенно влияют скорость и ход брожения, температура брожения, раса дрожжей и исходный состав суслу, в том числе активная кислотность [83-84].

В зависимости от выбранной расы дрожжей, их ферментной системы в результате брожения некоторые вторичные продукты накапливаются в различных соотношениях [83-84].

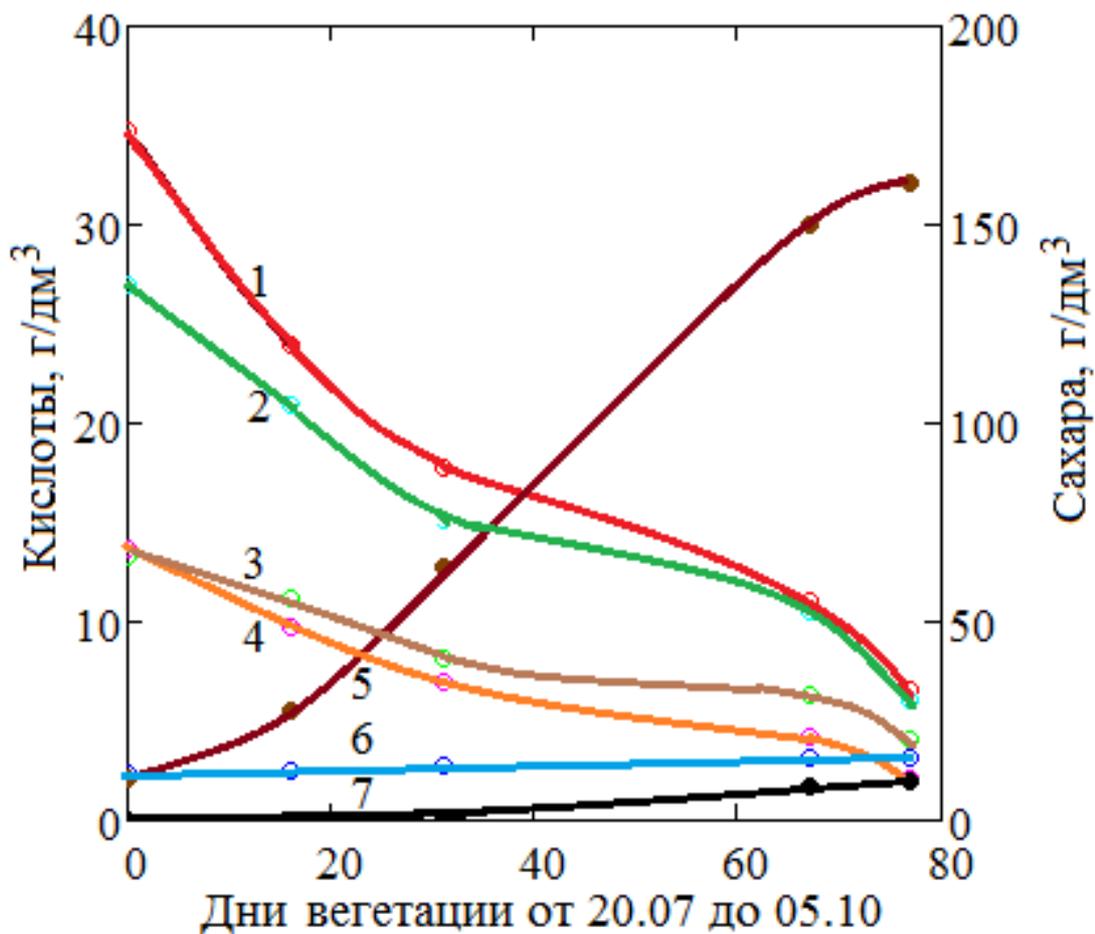


Рисунок 1.3 – Изменение соотношения кислоты/сахара от времени вегетации, по данным [8]. 1 – титруемые кислоты; 2 – сумма винной и яблочной кислот; 3 – содержание винной кислоты; 4 – содержание яблочной кислоты; 5 – содержание моносахаридов; 6 – изменение pH; 7 – содержание полисахаридов

Есть расы дрожжей, вырабатывающие разное количество уксусной кислоты, янтарной кислоты и 2,3-бутиленгликоля. По этому признаку дрожжи разделяются на группы, определяемые отношением: уксусная/янтарная и 2,3-бутиленгликоль/глицерин. По данному соотношению различают дрожжи: янтарогенные, равновесные, ацетогенные [83]. Однако янтарогенные дрожжи синтезируют янтарную кислоту при средней температуре брожения 20 °С, с наименьшим выходом уксусной кислоты. При пониженной температуре брожения (7 °С) происходит торможение превращения уксусной кислоты в янтарную, и последняя не накапливается в ходе брожения [83]. При повышенной температуре

брожения 30–35 °С также уменьшается образование янтарной кислоты, количество уксусного альдегида, ацетоина возрастает [83].

Активная кислотность рН виноградного суслу также влияет на ход образования вторичных продуктов брожения. При рН выше 3 происходит увеличение интенсивности глицеропировиноградного брожения. Это также приводит к снижению выхода этанола, так как наибольшее его количество образуется при рН ~ 3. Повышение рН увеличивает выход янтарной и уксусной кислот, причем прирост уксусной кислоты происходит активней, чем янтарной [83]. Согласно [84] при рН выше 6 образование уксусной кислоты происходит активно на всех стадиях брожения.

На этапах формирования и созревания вин органические кислоты вина перетерпливают дальнейшие изменения: происходит снижение ряда кислот, преимущественно винной, за счет выпадения в осадок труднорастворимых солей. Содержание яблочной и лимонной кислот может существенно снизиться за счет проведения биохимического кислотопонижения.

Изучение образования и превращения органических кислот при сбраживании суслу и формировании вина, несомненно, имеет большое значение. Вкус и гармоничность аромата вина зависят от количественного и качественного состава органических кислот. Как уже отмечалось, большое значение в образовании кислого вкуса принадлежит алифатическим оксикислотам (винной, яблочной, лимонной, молочной). Установлено, что лучшие вкусовые ощущения вызывают винная и лимонная, несколько худшие – яблочная [83].

От начальной кислотности суслу, качественного и количественного состава органических кислот зависит выбор технологических операций в процессе приготовления вина: выбор расы дрожжей, необходимость в кислотопонижение физико-химическими способами, возможность проведения биохимического кислотопонижения, или, напротив, установление способа подкисления суслу (виноматериала), проведение приемов для придания вину стабильности и розливостойкости, прогнозирование органолептических свойств вина и так далее.

## 1.2 Методы выявления качественной и фальсифицированной продукции

На современном рынке винодельческой продукции, в том числе отечественном, по-прежнему «конкурирует» продукция сомнительного качества, что приводит к экономическим потерям. Проблема подделки, как известных отечественных марок вин, так и престижных вин зарубежного производителя состоит в том, что отличить настоящее вино от фальсификата бывает трудно не только потребителю, но и специалисту.

Например, по данным "[85] фальсифицированное вино-"petio" по органолептическим показателям напоминает выдержанное вино: цвет и аромат соответствуют натуральной продукции, а пониженное содержание кислот и тартратов во вкусе подчеркивает тон "выдержки" [85]. Наиболее трудно выявить подмену вин с защищенными указанием и местом происхождения.

Эксперты-дегустаторы не всегда способны обнаружить подделку, а результаты органолептического анализа должны быть подкреплены данными физико-химического анализа [11, 86–87], иначе они могут быть легко оспорены при арбитраже.

В настоящее время в РФ современные требования к качеству винодельческой продукции акцентированы на положениях нормативной документации, согласно которой контролю подлежат лишь показатели, характеризующие потребительские свойства (например, содержание спирта, сахаров, кислот, экстрактивность) и ее безопасность. Однако этих показателей явно недостаточно для выявления фальсификатов.

Дополнительные стандартизированные методики к общепринятым методикам (по которым контролируют нормируемые физико-химические показатели), позволяющие идентифицировать подлинность и определить безопасность винодельческой продукции практически отсутствуют и обладают узкой избирательной информативностью:

- ГОСТ Р 52841-2007 «Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза»;
- ГОСТ Р 53154-2008 «Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза»;
- ГОСТ Р 53954-2010 «Продукция винодельческая. Идентификация. Метод определения массовой концентрации золы и щелочности золы»;
- ГОСТ 32710-2014 «Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  спиртов и сахаров в винах и сулах».

В странах ЕС используется более жесткий подход в оценке подлинности вин и их происхождения [88-89]. Для идентификации виноградных вин используют комплекс показателей, включающий нахождение относительной плотности, расчет общего спирта, определение содержания фактического спирта, массовой концентрации сахаров в исходном виноградном сусле, общего, приведенного и остаточного экстракта, глицерина, общего и свободного диоксида серы, нахождение редуцирующих сахаров, проведение инверсии, определение таких сахаров как сахароза, глюкоза, фруктоза, установление рН, расчет общей кислотности и анализ содержания винной, яблочной, молочной, лимонной и глюконовой кислот, летучих кислот, анионов хлоридов, фосфатов, сульфатов, катионов металлов калия, кальция, натрия, магния и железа, контроле электропроводности продукции, зольности и ее щелочности. Также в странах ЕЭС для установления подлинности винодельческих продуктов используют расчетные методы:

- отношение Блареза – отношение объемной доли этилового спирта к массовой концентрации связанных кислот в пересчете на серную кислоту;
- правило (число) Готье – сумма объемной доли этилового спирта и массовой концентрации титруемых кислот в пересчете на серную кислоту;
- правило (отношение) Росса – отношение суммы объемной доли этилового спирта и массовой концентрации связанных кислот к частному от

деления массовой концентрации спирта на концентрацию приведенного экстракта;

– показатель Фонзе-Диакона – отношение массовой концентрации винной кислоты к массовой концентрации калия, выраженного в граммах битартрата калия на кубический дециметр вина;

– определение аминокислот [90].

Сотрудниками научного центра «Виноделие» ФГБНУ СКФНЦСВВ (г. Краснодар) экспериментально установлено, что анализ винодельческой продукции методами МОВВ позволяет идентифицировать разбавление вина водой, однако при наличии синтетических добавок и подделке наименования данные методы неэффективны [90].

Российские исследователи, работающие в испытательных лабораториях, постоянно находятся в поиске надежных признаков, достоверно характеризующих подлинность винодельческой продукции.

Современные подходы к оценке качества и определения подлинности винодельческой продукции основаны на анализе как единичных компонентов и их соотношений, так и на распознавание «образа» продукции, отражающего качественный и количественный состав содержащихся в ней компонентов аромата (букета) и обуславливающих вкус и цвет [91-97]. Для этого разработано большое число наукоемких и достаточно информативных методик, основанных на таких физико-химических методах, как различные виды хроматографии, титриметрии, гравиметрии, на спектральных методах анализа (молекулярно-абсорбционной спектроскопии, в том числе фотометрии и ИК-спектрометрии; флуориметрии; атомно-абсорбционной спектрометрии; атомно-эмиссионной спектроскопии; масс-спектрометрии; спектрометрии ядерного магнитного резонанса), на методах поточной ультрамикроскопии и микродиффузии, капиллярном электрофорезе и др. [98-110].

Достаточно широко распространенным, информативным методом, применимым к исследованиям состава винодельческой продукции, является хроматография, с помощью которой разрабатывают методы разделения сложных

по составу многокомпонентных смесей [111, 112]. Методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для идентификации винодельческой продукции позволяют отдельно определять такие компоненты, характеризующие качество продуктов виноделия, как органические кислоты (винная, яблочная, молочная, янтарная, лимонная), ароматические кислоты при исследовании коньячной продукции (ванилиновая, сиреневая, кофейная, р-кумаровая и др.), антоцианы красных вин, флавоноиды, и ряд других маркерных соединений.

Микродиффузионный метод и метод поточной ультрамикроскопии применяют для определения размеров дисперсных систем, которые меняются при фальсификации вина [90].

Особое место среди современных методов физико-химического анализа занимают спектральные методы. Они обладают высокой чувствительностью и позволяют получать объективные данные о свойствах и строении соединений. Определение структуры веществ осуществляется по наличию функциональных групп и заместителей [113-115].

Для подтверждения возраста вин используют способность вин поглощать видимую часть спектра на длинах волн 420 нм (жёлтый цвет) и 520 нм (цвет поглощения волн антоцианами) [116-120]. В.Г. Гержиковой в соавторстве [117-118] предложены индексы химического возраста, по изменению свойств антоцианов, которые в процессе выдержки вин связываются с танинами. Результатом является изменение отношения оптической плотности при 420 нм к 520 нм. Соотношение 420/520 нм растёт, т.к. старые вина приобретают коричневый оттенок (характерный танинам) [118].

В последние годы при оценке свойств и качества винодельческой продукции применяют метод инфракрасной спектроскопии [121]. Его используют при разработке методик для оценки продукции и определения региональной принадлежности вин или спиртных напитков [122-125].

Для аналитического отслеживания и определения происхождения пищевых продуктов, в том числе винодельческой продукции, активно используют методы, позволяющие исследовать изотопы различных элементов: ядерный магнитный

резонанс – ЯМР (SNIF-NMR), например, изотопное отношение дейтерий/водород определяют методом ядерного магнитного резонанса, и масс-спектрометрию стабильных изотопов (MSIR) [126-127]. Информация о содержании в напитке стабильных изотопов Н, С и О и их межмолекулярных или даже внутримолекулярной корреляции используется для доказательства подделки вина путем добавления глицерина [128]. Определение изотопов осуществляют с применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии изотопных соотношений. Соотношения изотопов этих элементов ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , D/H и  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) используют в целях установления таких фактов, как разбавление вина водой [129-130] и шаптализации (добавление сахара) [131-132]. В ЕС эти методы являются официально признанными, и их применяют при контроле аутентичности и географического происхождения вин. Метод спектроскопии ЯМР активно используют и в России для установления природы происхождения этилового спирта и определения подлинности винодельческой продукции [133-134]. Также в нашей стране учеными ФГБНУ ВНИИПБиВП разработаны методики, направленных на определение подлинности виноградных вин на основе использования метода изотопной масс-спектрометрии [4, 135].

Петиотизацию выявляют, используя расчетные показатели: соотношения «спирт/приведенный экстракт», «приведенный экстракт плюс титруемые кислоты плюс фенольные вещества/вязкость», отношение массовой концентрации винной кислоты к массовой концентрации калия – показатель Фонзе - Диакона и др. [136]. Для обнаружения вин, разбавленных водой, подделки срока выдержки разработаны такие методы, как капиллярный электрофорез, поточная ультрамикроскопия и микродиффузия, спектро-фотометрия в УФ и видимом диапазоне, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, и др. [136].

Катионы металлов принадлежат к группе химических компонентов винодельческой продукции, по концентрации которых можно судить не только об ее качестве и розливостойкости, но и подлинности происхождения. В этом плане особую роль играют катионы щелочных и щелочноземельных элементов – калия, натрия и кальция. Согласно исследованиям [137-139] по анализу анионно-

катионного состава вин, в частности, содержанию катионов натрия и ионов хлора можно установить разбавление вина водой, дополнительно определив щелочность золы – ее концентрация должна быть понижена.

Микроэлементный состав винодельческой продукции (содержание Al, Co, Mo, Mn, Rb, Sb, Sr, Zn, U и других элементов) определяют для целей идентификации методами масс-спектрометрии, атомно-адсорбционной спектрометрии, вольтамперометрии и капиллярного электрофореза.

В Российской Федерации широко распространен метод высокоэффективного капиллярного электрофореза, который позволяет достаточно оперативно и с требуемой точностью определить широкий спектр элементов и соединений, имеющих большое значение в оценки качества винодельческой продукции (катионный и анионный состав, свободные аминокислоты, витамины, фенолпропеновые кислоты, соответствующие им альдегиды и ряд других соединений вина, красители) [140].

Также для выявления факта фальсификации применяют различные измерительные и аналитические методы: проводят исследования с целью обнаружения искусственных красителей, подслащивающих веществ синтетического происхождения, ингибиторов брожения и антисептиков. Для подтверждения специфических условий произрастания при проведении марочной идентификации продукцию идентифицируют по маркерам аромата или вкуса, характерному профилю веществ, обусловленному особенностями условий возделывания винограда и технологическими приемами вина.

Однако, при всем многообразии методов, применяемых для выявления некачественной продукции, унифицированной методологии контроля качества винодельческой продукции, основанной именно на интегральном контроле с использованием доступных современных, высокоточных электрохимических методов и результатов математического анализа, не разработано.

### 1.3 Теория и практика изучения кислотно-основных равновесий

Описанные выше современные методы контроля дают исчерпывающую характеристику состава винограда и винодельческой продукции. Оценка качества готовой продукции по многим показателям будет достаточно достоверной, но ее практическое воспроизведение затруднительно ввиду необходимости проведения глубоких исследований, требующих значительных временных и материальных затрат. В связи с этим приобретает большое значение создания номенклатуры дополнительных показателей качества и выделение наиболее информативных и важных [5].

Качество вина – сложная категория, формируемая совокупностью множества факторов, среди которых наибольшее значение имеет органолептическое восприятие. Важную роль в формировании органолептических свойств вина играют органические кислоты, которые определяют один из важнейших показателей вкуса вина – кислотность. Кислотность – не только важный вкусовой показатель вина, это отличительный химический признак напитка [141]. В виноделии принято определять титруемую кислотность методом прямого титрования пробы винодельческого продукта раствором щелочи, фиксируя точку эквивалентности методом титрования с цветным индикатором или потенциометрически [142]. Данный показатель не всегда позволяет установить подлинность вина. Более надежным является определение концентрации индивидуальных кислот, для чего используют как стандартные, так и альтернативные методы анализа (химические, газожидкостная, ионообменная, ионообменная высокого давления, традиционная жидкостная хроматографии, электродиализ, колориметрия, кондуктометрия, тест-методы с применением ферментативных систем и потенциометрия). Многие из данных методов являются специфичными, обеспечивают достоверность результатов, но являются трудоемкими, длительными, некоторые могут требовать сложных расчетов и не позволяют проводить интегральный контроль. Однако для решения задач современного виноделия необходим точный функциональный анализ кислот

(общая кислотность, титруемая часть, состав индивидуальных кислот и их солевые формы), как виноградного суслу, так и вина. Следовательно, должен быть проведен теоретически обоснованный и экспериментально проверенный поиск более информативных и прецизионных методик, основанных на законах кислотно-основных равновесий.

### **1.3.1 Методы изучения кислотно-основных равновесий в жидких средах**

Основной вклад в развитие концепций кислот и оснований внесла созданная С. А. Аррениусом (1859-1927 гг.) [143] и В.Ф. Оствальдом (1853-1932 гг.) [144] теория электролитической диссоциации, по которой в растворах кислот образуются анион и ион водорода, а в растворах оснований – гидроксид-ион и соответствующий ему катион [144]. В группу противников теории входили такие российские ученые, как Д.И. Менделеев [145], Д.П. Коновалов, Н.Н. Бекетов и другие. Поддерживали теорию – Я.Х. Вант-Гофф [146] и В.Ф. Оствальд [147].

Однако теория Аррениуса не была лишена недостатков. Изучение свойств растворов электролитов показало, что степень ионизации одного же электролита, найденная в одинаковых условиях, но различными методами, не совпадает. Например, в рН-метрии степень диссоциации могла превысить единицу, что с первого взгляда не имело физического смысла. Величина константы диссоциации, найденная согласно закону разведения и по определению не зависит от концентрации, остается константой лишь в очень разбавленных растворах слабых электролитов. Предложенная теория [148] не смогла определить источники большой энергии, которая необходима для разрыва молекулярных связей, с переходом ионов в раствор. Источник недостатков теории заключался в том, что не рассматривалось взаимодействие молекул как друг с другом, так и с молекулами растворителя [144, 149].

Тот факт, что соль можно получить без воды, участвовавшей в качестве среды для прохождения реакции, привел к возникновению протолитической теории кислотно-основного взаимодействия (теории Брэнстеда-Лоури), Т. М.

Лоури (1874-1936 гг.) и И. Н. Брэнстед (1879-1947 гг.) создали эту теорию независимо друг от друга, по которой основания и кислоты являются протолитами [150].

По определению Брэнстеда [151] кислота – это донор, а основание – акцептор. Главным отличием этой теории протолитического равновесия от других теорий кислотно-основного взаимодействия является то, что в результате реакции образуется не соль, а новая кислота и новое основание:



две пары  $A_1 - B_1$  и  $A_2 - B_2$  носят название сопряженных кислот и оснований.

Теория Брэнстеда позволила предложить уравнения для расчёта констант электролитической диссоциации кислот и установила связь диссоциации с диэлектрической проницаемостью. Однако, реакции, в которых участвуют апротонные кислоты не входят в схему данной теории. Сам Брэнстед, подчеркивал, что предложенная им теория может относиться только к реакциям с участием Н-кислот [149].

Продолжая развивать теорию электролитической диссоциации, в своих работах американские химики Гамильтон Кэди, Эдуард Франклин и Чарльз Краус, опубликованных в 1896-1905 гг., предложили теорию сольвосистем, которая была применима к самодиссоциирующим растворителям на катион (ион лиония) и анион (ион лиата). По теории кислоты – это вещества, образующее катион, идентичные с катионами растворителя (ионы лиония), а основания – это вещества, образующие анионы, идентичные с анионами растворителя (ионы лиата) [152]. То, что результатом кислотно-основного взаимодействия является образование соли и послужило названием данных систем – сольвосистемами. Каждая сольвосистема отличается своим определенным кругом кислот и оснований, своей шкалой кислотности, константой автопротолиза растворителя, реакцией нейтрализации и т.п. Однако теория сольвосистем рассматривает

кисотно-основное взаимодействие только по одному механизму и не может предсказать, и объяснить проявление кислотных или основных свойств, а также протекание кислотно-основного взаимодействия в растворителях, не способных к автопротолизу.

Электронную теорию кислоты и основания сформулировал Гильберт Ньютон Льюис (1875-1946 гг.) и попытался применить понятия «кислота» и «основание» для более широкого круга веществ, не описываемых протолитической теорией [152]. По Льюису L-Кислоты являются акцепторами пары электронов с образованием ковалентной связи. Это, например,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ . Основания – это частицы, которые способны быть донорами пары электронов и также при этом образуют ковалентную связь. По определению Льюиса [153] катионы, характеризующиеся дефицитом электронов, являются кислотами. Однако Льюис приписывал кислые свойства только тем катионам, которые «способны присоединять пару электронов основания».

Недостатком теории Льюиса является то, что при взаимодействии соляной кислоты и аммиака предполагается, что в не продиссоциировавшем образовавшемся продукте присоединения, появляется двухвалентный атом водорода. Только в произвольных допущениях теория Льюиса поясняет факты амфотерности. Электронная теория логично объясняет кислотно-основные превращения лишь в случае простых соединений.

Наиболее общая теория была предложена М. И. Усановичем (1894 – 1981 гг.) [154, 155], который предложил, что кислота способна отщепить катионы, включая протон, либо присоединить анионы, включая электрон. Основание – это частица, которая может присоединять протон и другие катионы, или отдавать электрон и другие анионы. Эта формулировка 1964 г. понятий «кислота и основание» позволяет включить в круг кислотно-основных равновесий окислительно-восстановительные реакции [152, 154]. Теорию Усановича иногда ошибочно считают продолжением теории Льюиса. Однако Усанович сформулировал общую теорию кислот и оснований независимо от электронной

теории Льюиса [156], и понятия «кислота», «основание» у Усановича основаны на знаке заряда, а не строении электронной оболочки.

Недостатком теории Усановича является нечеткая определенность формулировки, то, что она не описывает превращения, не носящие неионогенный характер, и не делает количественные предсказания.

Ральф Пирсон предложил в 1963 г. теорию жестких и мягких кислот и оснований, развив положения теорий Усановича и Льюиса [157]. По Пирсону жесткими основаниями являются донорные частицы, с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудно окисляющиеся ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{RNH}_2$ ). Мягкие основания – это частицы-доноры с высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью ( $\text{I}^-$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Жесткие кислоты – это частицы-акцепторы с высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ), и мягкие кислоты – это акцепторные частицы, имеющие высокую поляризуемость ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{J}^+$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ). Из правила Р. Пирсона следует, что жесткие кислоты преимущественно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты предпочитают образовывать связь с мягкими основаниями.

К.Б. Яцимирским (1916–2005 гг.) для водных растворов предложил количественный критерий разделения, как кислот, так и оснований на мягкие и жесткие [152].

Следует отметить, значимую роль экспериментальных и теоретических работ Шатенштейна в развитии наших представлений о кислотах и об основаниях. Многочисленные работы Шатенштейна, направленные на изучение кислотно-основных взаимодействий, показали, что в сильноокислых средах углеводороды играют роль основания, а в сильноосновных подобны кислотам (Н-кислоты), что и позволило включить ещё один из классов соединений в круг оснований. Шатенштейн предложил следующие определения: К. (кислота) – это электроноакцепторный реагент, водород которого участвует в равновесных реакциях с основанием; О (основание) – это электронодонорный реагент, обладающий сродством к протону [158, 159].

Ввиду многообразия понятий кислот и оснований, далее рассмотрим возможные равновесия в растворах карбоновых кислот и способы изучения концентрационных и термодинамических констант ионизации (диссоциации).

В работах [148, 150, 160] рассмотрены основные методы определения константы диссоциации: потенциметрическое титрование с помощью стеклянного электрода, спектрофотометрия и кондуктометрия.

Потенциметрический метод дает надежные значения константы диссоциации, и его преимуществами являются:

- возможность изучения равновесий в растворах очень слабых кислот и очень слабых оснований;
- высокая скорость получения данных;
- воспроизводимость измерений;
- возможность автоматизации титрования.

В основе спектрофотометрического метода лежит снятие спектров поглощений равновесной смеси прототропных форм в окрестностях возможного значения констант диссоциации. Данный метод применим в случаях, когда вещество плохо растворимо, или исследования ведутся в сильноокислых или сильнощелочных растворах, когда нельзя применять стеклянный электрод. Метод достаточно широко распространен, однако имеет ряд ограничений:

- применение большого набора свежеприготовленных буферных растворов с точно установленным значением рН при фиксированной температуре;
- подбор оптимального значения длины волны для определения константы индивидуального вещества;
- оптически прозрачные растворы;
- длительность проведения измерений [160].

Кондуктометрический метод применим при изучении очень слабых кислот ( $\text{pH} = 11 \dots 12$ ) и основан на измерении серии растворов с равномерно изменяющимися концентрациями, требует поправки на активности. Широкое использование метода ограничивает то, что в процессе разбавления растворов они насыщаются углекислым газом, а это предполагает дополнительные расчеты. По

сравнению с потенциометрией определения длительны во времени. Результат измерения подвержен влиянию электропроводности образующейся соли [160].

Определение значений констант диссоциации также проводят и различными современными разделительными методами [161]. Это в различных вариантах жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез,  $^{13}\text{C}$  или  $^{15}\text{N}$  ЯМР титрование. Эти методы успешно применяют тогда, когда нет требования выделить анализируемое вещество в чистом виде [161].

Для определения констант диссоциации применяется ЯМР, основанный на регистрации зависимости химического сдвига от pH [161].

Несмотря на новые подходы к измерению констант диссоциации, метод потенциометрического титрования обладает значительной большей точностью и достоверностью по отношению к другим методам в части регистрации и оперативности получения результатов.

Развитие термических методов анализа для изучения процессов диссоциации кислот, особенно двухосновных карбоновых основано на анализе тепловых эффектов процессов в водных растворах [162–165] и разработке необходимых математических моделей [166–170]. Это связано, по нашему мнению, с активным развитием биохимии, фармакологии, виртуального биоскрининга и смежных им областей наук.

В работах [171, 172] приведены теоретические модели расчетов констант ступенчатой ионизации щавелевой кислоты, её гомологов [165] и выводы уравнений расчетов степеней ионизации трехосновных кислот [171].

Для двухосновных кислот было установлено, что отношение  $K_1/K_2$  больше четырех. Для щавелевой кислоты это отношение  $K_1$  к  $K_2$  равно 1000 [165]. Теоретическое объяснение данного отклонения было предложено Н. Бьеррумом [173]. Он предложил добавить в выражение для свободной энергии учет работы, необходимой для электролитической диссоциации иона гидроксония и увеличивающейся под влиянием отрицательного заряда карбоксильной группы, находящейся на расстоянии  $r$ . Отношение  $K_1/K_2$  получило вид (1.1) [150, 174]:

$$\frac{K_1}{K_2} = 4 \cdot e^{\frac{E^2}{k \cdot T \cdot D \cdot r}} \quad (1.1)$$

В выражении (1.1) учтена работа, необходимая для удаления двух частиц с противоположными зарядами ( $R_2H^-$  и  $H^+$ ) на расстояние  $r$ .

В работах [174, 175] Бьеррумом постулировано, что в растворах электролитов при постоянной температуре ионы, имеющие противоположные знаки заряда, удалены на расстояние  $q$ . На этом расстоянии энергия, необходимая для разделения ионов, равна  $2kT$ . Бьеррум считал, что если  $r < q$ , то образуются короткие ионные пары. Он привел следующие значения  $r$  для водных растворов щавелевой кислоты и ее гомологов (табл. 1.2, [174]).

Таблица 1.2 – Молекулярные размеры нормальных карбоновых кислот ряда щавелевой или малоновой

Кислота	$r$ в $H_2O$ , ангстремы
щавелевая ( $C_2$ )	1,33
малоновая ( $C_3$ )	1,35
янтарная ( $C_4$ )	3,8
глутаровая ( $C_5$ )	5,3
субериновая ( $C_8$ )	7,2
азелаиновая ( $C_9$ )	8,6
себациновая ( $C_{10}$ )	7,4

Бьеррум предположил, что получение малых значений  $r$  для щавелевой и малоновой кислот вызвано смещением электронной плотности (пары) вдоль атомной цепочки в процессе диссоциации, заметное особенно в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях углерода карбоновых кислот.

В работе [176] автор объясняет разницу значений констант ионизации (диссоциации) дикарбоновых кислот влиянием индуктивного (индукционного)

эффекта, что подтверждается реакцией декарбоксилирования при нагреве, так щавелевая кислота, как и малоновая, образуют ангидриды легко, янтарная и глутаровая – сложнее, остальные дикарбоновые кислоты не образуют внутренние циклические ангидриды.

В работах авторов, посвящённым исследованиям поведения карбоновых кислот в водных растворах [177–194], рассматриваются предположения о допустимом существовании в водных растворах моно-, дикарбоновых кислот в димерных формах. Основанием этого предположения стали результаты изучения вида кривых титрования водных растворов кислот (на примере щавелевой кислоты  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ) в интервале концентраций от 0,000125 до 0,25 моль/дм<sup>3</sup>. Авторы приводят значения констант диссоциации щавелевой кислоты в водных растворах разной ионной силы (табл. 1.3).

Как видно (табл. 1.3), разброс значений констант  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  различается и варьирует в зависимости от применяемых методов, а также растворов различной ионной силы, что дает основание предполагать о том, что на значение констант кислот также оказывают влияние дополнительные факторы. По мнению автора работы [177] подобными факторами являются соотношения в буферной смеси между кислотой и солью.

Получается, что константа – это постоянный параметр для растворов многоосновных кислот в диапазоне концентраций  $10^{-1} \dots 10^{-3}$ , следовательно, степень диссоциации двухосновной щавелевой кислоты постоянна и находится в пределах  $55 \pm 5$  %. Такое может быть обусловлено формированием димерной формы, как кислоты, так и соответственно ее анионов благодаря межмолекулярным и межйонным взаимодействиям. Авторы [178] заключили, что в растворах меньших концентраций ( $c \leq 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) значение величины константы диссоциации кислоты связано со структурой кислоты и с водой.

По мнению авторов [178–182] наличие устойчивого соединения – тетраоксалата калия ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), не распадающегося в водных растворах, служит важным доказательством предположения об образовании димерных форм щавелевой кислоты.

Таблица 1.3 – Константы ионизации (диссоциации) щавелевой кислоты в водных растворах различной ионной силы

Метод	Ионная сила раствора $I$ , моль/дм <sup>3</sup>	Константы ионизации		Автор
		$Ka_1 \cdot 10^2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$Ka_2 \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	
Кондуктометрия	0	5,36	0,542	[168]
Кондуктометрия	0	5,36	0,542	[178]
Потенциометрия	0	5,36	0,542	[179]
Потенциометрия	0	5,89	–	[180]
Потенциометрия с водородным электродом	0	5,60	–	[181]
Потенциометрия с водородным электродом	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	4,27	1,549	[182]
Потенциометрия	0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	7,41	1,41	[183]
Потенциометрия	0,15 (NaClO <sub>4</sub> )	4,68	25,7	[184]
Потенциометрия	0,5 (NaClO <sub>4</sub> )	–	3,09	[185]
Спектрофотометрия	0,5 (NaClO <sub>4</sub> )	6,31	2,14	[186]
Потенциометрия	0,5 (LiClO <sub>4</sub> )	10	3,16	[187]
Потенциометрия	0,5 (NaClO <sub>4</sub> )	10	2,88	[188]
Потенциометрия	1,0 (NaClO <sub>4</sub> )	8,51	2,69	[189]

В третьей главе диссертации изложены результаты изучения кислотно-основных равновесий основных органических кислот, содержащихся в винодельческой продукции, в водных растворах методом потенциометрического титрования с кулонометрически генерированным основанием. Также проведен анализ данных по физико-химическим свойствам водных растворов муравьиной и уксусной кислот с опорой на собственные экспериментальные данные по потенциометрическому титрованию, ИК- и ЯМР-спектроскопии [195–206]

доказано, что изученные кислоты в широком диапазоне концентраций существуют как димеры. Механизм титрования муравьиной и уксусной кислот описывается уравнением 2-го порядка (1.2):

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot K_{a1}(1 - Y) + K_{a1} \cdot K_{a2}(1 - 2Y) = 0, \quad (1.2)$$

где  $[\text{H}^+]$  – равновесная концентрация ионов водорода;

$$Y = \frac{C_{\text{HA}}}{2C_{\text{H}}}, \quad C_{\text{HA}} - \text{исходная концентрация кислоты, } C_{\text{H}} = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] -$$

суммарная концентрация добавленного основания измеряемой концентрации ионов водорода (гидроксония);

$K_{a1}, K_{a2}$  – константы ионизации (диссоциации) димерных форм кислот по соответствующим ступеням диссоциации.

### **1.3.2 Теория и практика титрования кислот с применением кулонометрических методов анализа**

Анализ литературных данных по теоретическим основам кулонометрии и результатам ее практического применения изложен в работе [207]. П.К. Агасян и Т.К. Хамракулов в своей книге [29] объяснили, почему кулонометрический метод анализа вызвал повышенный интерес у исследователей после опубликования серии научных работ «Кулонометрический анализ как прецизионный метод» авторов Шебеледи и Сомоги. Это было обусловлено возможностью измерять количество электричества с высокой точностью в кулонах (Кл, А·с), что важно для стандартизации растворов кислот, оснований и оценивания полноты протекания окислительно-восстановительных реакций методами кулонометрии. Кулонометрическая генерация титранта заметно снижала погрешность и уменьшала трудоемкость анализа, так как устраняла проблемы, связанные с приготовлением и хранением неустойчивых стандартных растворов.

Несмотря на то, что область применения различных вариантов кулонометрического анализа существенно расширилась благодаря развитию теоретической основы электрохимии, приборостроения для аналитических исследований, использованию новейших электродных материалов и титрантов, кулонометрический метод не получил широкого распространения в проблемно-исследовательских лабораториях.

Кулонометрический анализ разделяют на прямой (первичный) и косвенный (вторичный) [29]. В прямом методе непосредственно определяется вещество по количеству электричества, затраченному на его окисление (восстановление). По косвенному методу титрование основного вещества ведут с помощью генерируемого кулонометрически титранта. Для всех методов кулонометрии обязательны условия: электропревращение анализируемых веществ должно реализовываться (протекать) с эффективностью тока генерации (э.т.г.) практически 100 %; достоверный способ определения точки окончания процесса электрохимической и химической (косвенная кулонометрия) реакций; точное вычисление количества электричества ( $Q$ ), прошедшего через кулонометрическую ячейку до точки завершения реакции [208–210]. При выполнении прямого или обратного анализа [29] электролиз осуществляют или в потенциостатическом режиме (при контроле потенциала рабочего электрода ( $E_p$ )), или в амперостатическом и гальваностатическом режимах (при контроле тока электролиза ( $I_s$ )).

Методом прямой кулонометрии проводят при контроле потенциала рабочего электрода – катода  $E_k$  или анода  $E_a$  (метод прямой потенциостатической кулонометрии – ППК), или контролируя ток электролиза (плотность тока –  $I_s$ ) (метод прямой гальваностатической кулонометрии – ПГК).

Метод косвенной кулонометрии сочетает электрохимическую и химическую реакции, а прямая кулонометрия использует одну электрохимическую реакцию [211].

В последнее время большое внимание ученых направлено на разработку методов кулонометрического титрования, применимых к анализу сложных объектов, в т. ч. пищевых, изучению механизмов электрохимических реакций в виду его высокоточных метрологических характеристик [212] и методам определения конечной точки реакции.

Из аналитического обзора по теории и практическому применению кулонометрического анализа и научной литературы [29] следует, что при эффективности тока генерации реагентов 100 % и большой величине константы равновесия проводимой химической реакции точность кулонометрического титрования зависит от точности измерения количества электричества  $Q$  и способа фиксации точки конца титрования (т.к.т.), для определения которой подходят все известные методы, определяющие момент окончания химической реакции, применяемые в титриметрии. Наиболее широко используют потенциометрию, амперометрию в разных вариантах и спектрофотометрию.

В электрохимических методах определение окончания реакции основано на фиксации либо потенциала (потенциометрия), либо тока, протекающего сквозь индикаторный электрод (амперометрия).

По номенклатуре ИЮПАК:

- потенциометрия основана на измерении  $E$  или э.д.с. как  $f(c)$ , где  $c$  – концентрация потенциалоопределяющего компонента с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения (или двумя индикаторными электродами) из различных материалов в одном и том же растворе при  $I = 0$ ;
- разностная потенциометрия основана на измерении потенциала двух одинаковых индикаторных электродов в разных растворах, соединенных ионным проводником, или двух разных индикаторных электродов в одинаковых растворах при  $I = 0$ ;

- потенциометрия с контролируемым током основана на измерении  $E = f(c)$  или  $f(\lg c)$  с одним поляризованным электродом и одним электродом сравнения в том же растворе при  $I \neq 0$ ;
- потенциометрия с контролируемым током и двумя поляризованными индикаторными электродами основана на измерении  $E = f(c)$  или  $f(\lg c)$  с двумя индикаторными электродами в одном и том же растворе при  $I \neq 0$ ;
- амперометрия основана на измерении  $I = f(c)$  с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения при приложенном на электроды напряжении при потенциале электрода сравнения;
- амперометрия с двумя индикаторными электродами – два идентичных индикаторных электрода в одном и том же растворе при наложении определенного напряжения на них;
- разностная амперометрия – два индикаторных электрода в разных растворах, соединенных проводником второго рода.

Следует отметить, что в работе [29] на основании обобщения цитируемой литературы, отмечено, что при потенциометрическом и амперометрическом титровании формы полученных кривых титрования отличаются от полученных с помощью классической титриметрии. Это отличие авторами [29] было связано с присутствием большого избытка вспомогательного реагента в анализируемом растворе с момента начала титрования. В работах [254-256] показано, что отличие обусловлено поляризацией индикаторной пары электродов, носит количественный характер, и его, возможно устранить внесением поправки.

В работах [213, 214] дан сравнительный анализ направлений совершенствования методов индикации. Предложено использование ионоселективных электродов, применение с твердыми или жидкими мембранами, поляризованных электродов, разработаны схемы автоматической записи тока при амперометрической и потенциометрической индикации точки конца титрования.

Показано, что вид кривой титрования определяется соотношением концентрации генерируемого титранта и титруемого вещества.

Титрование кислот и оснований проводят с помощью электрогенерированных титрантов, получаемых на платиновом катоде или платиновом аноде методом амперостатической кулонометрии. Конец реакции устанавливают визуально применением цветных индикаторов, потенциометрически, регистрируя изменение рН раствора или фотометрически [213–227].

Применение ускоренного метода титрования с помощью визуальной индикации к.т.т. для определения солей (ацетатов, нитратов, сульфатов, тартратов, цитратов, натрия и калия) предложено в работах [228, 229]. По разработанным методикам водные растворы солей пропускали через колонку, заполненную катионообменной смолой в Н-форме, а полученный элюат титровали кулонометрически генерированными  $\text{OH}^-$ -ионами. Авторы [230] использовали йодатометрический метод определения кислот, кулонометрически титруя выделившийся  $\text{J}_2$  после добавления к раствору кислот йодата калия [231–242]. В работе [243] описан метод определения содержания углерода в нефтепродуктах, переводом органического углерода в диоксид углерода, его осаждении в виде стронциевой соли угольной кислоты. Выделившиеся ионы водорода оттитровывали на кулонометрической установке.

Кулонометрическое титрование имеет ряд преимуществ в анализе поведения кислот и оснований, которые заключаются в высокой точности и благоприятных пределах определений, отсутствии трудоемкой подготовки и хранения стандартных растворов [244–246]. Кроме того, применение кулонометрического автотитранта существенно облегчает анализ путем сведения субъективной ошибки к минимуму [244, 247, 248].

## Выводы к главе 1

Таким образом, современные требования к качеству винодельческой продукции акцентированы на положениях нормативной документации, согласно которой контролю подлежат лишь показатели, характеризующие потребительские свойства (например, содержание спирта, сахаров, кислот, экстрактивность) и ее безопасность. Однако этих показателей явно недостаточно для выявления фальсификатов. В Российской Федерации стандартизированные методики, позволяющие определять дополнительные контролируемые показатели для оценки подлинности продукции, практически отсутствуют. В мировой практике применяют большую группу методов, основанных на прямом или косвенном определении кислотности, в том числе свободных и связанных органических кислот и их соотношениях. Что доказывает значимость органических кислот в создании системы контроля качества винодельческой продукции.

Мониторинг существующих систем контроля качества винодельческой продукции свидетельствует о наличии значимых недостатков:

- узкий перечень контролируемых показателей;
- отсутствие диапазонов показателей для подлинной винодельческой продукции;
- доступность фальсификации точечных характеристик;
- неинформативный метод определения массовой концентрации титруемых кислот;
- частичная автоматизация;
- невозможность определения интегрального состава продукции одним экспрессным аналитическим методом;
- отсутствие объективного контроля сырья, подтверждения качества готовой продукции, анализа состава с целью определения хода биохимических

процессов, прогнозирование качества готовой продукции, подтверждение идентичности образцов.

В связи с этим основные методологические подходы к решению поставленных задач должны базироваться на:

- знаниях о зависимости изменения в виноматериале количественного состава органических кислот, их связанных с катионами металлов форм в процессе брожения и на стадии формирования вина от сорта винограда, места его произрастания, элементов технологии и типа вина;

- закономерностях влияния кислотного состава винодельческой продукции на её органолептическую оценку;

- знаниях о кислотно-основных равновесиях в продуктах виноделия моно-, двух- и трех-основных кислот, величинах концентрационных констант диссоциации кислот; корреляциях между содержанием органических кислот и других соединений (аминокислот, фенольных веществ, сахаров, красящих, мицелярных структур);

- теоретическом обосновании возможности контроля интегрального показателя состава, соотношений органических кислот и их солей в винодельческой продукции и сырье для ее производства автоматически с применением кулонометрически генерируемого титранта;

- новых информативных критериях качества и их диапазонах, по которым можно оперативно и объективно определить ряд показателей винодельческой продукции, используемых для ее идентификации и оценки качества;

- методиках, основанных на интегральном анализе кислотного состава с оценкой нескольких параметров.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объекты исследований

В качестве объектов исследований использовали виноградное сусло, столовые виноматериалы, вина, в том числе столовые, ликерные, игристые, винные напитки отечественного и импортного производства, продукцию сомнительного качества и фальсификаты. В многолетней динамике (2001–2017гг.) изучали продукцию, выработанную предприятиями Краснодарского края, Абхазии и Ростовской области из классических европейских, автохтонных и гибридных сортов винограда. В ряде экспериментов использовали виноград сортов селекции ФГБНУ СКФНЦСВВ и ФГБОУ ВО КубГАУ и др., а также приготовленные из данных сортов винограда сусло и виноматериалы в условиях микровиноделия (приложение А).

Для обоснования теоретических положений применяли модельные системы от растворов индивидуальных кислот (уксусная, муравьиная, молочная, щавелевая, янтарная, яблочная, винная, лимонная, малоновая, метилмалоновая, диметилмалоновая, фумаровая, малеиновая, ацетилсалициловая, фосфорная, фталевая) до сложных систем с заданными характеристиками компонентного состава (растворы смесей органических кислот; смеси столового вина с водно-спиртовым раствором, подкисленным винной кислотой для доведения готовой смеси до кондиций по содержанию спирта и титруемой кислотности, соответствующих требованиям нормативных документов на вина столовые и (или) винные напитки (доля спирта 10%об., содержание титруемых кислот, в пересчете на винную кислоту, 5 г/дм<sup>3</sup>); смеси столового вина с водно-спиртовым раствором, подкисленным винной кислотой и ее средней солью в различных пропорциях; модельные смеси с содержанием столового вина 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% и 10% с подкислением винной кислотой или смесью винной кислоты и ее средней соли в количестве 30% и др.).

Модельные растворы кислот готовили весовым методом с необходимой мольной долей кислот из реактивов квалификации не ниже ЧДА на бидистиллированной воде, хранящейся под слоем азота для исключения

попадания углекислого газа. Для приготовления раствора хлористого калия молярной концентрации  $c(\text{KCl}) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> навеску ( $74,560 \pm 0,001$ ) г соли увлажняли небольшим количеством раствора соляной кислоты молярной концентрации  $c(\text{HCl}) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup> для разрушения карбонатов, высушивали и затем прокаливали в муфельной печи до постоянной массы при температуре 500 °С для удаления избытка соляной кислоты. Сухой остаток подготовленного хлористого калия помещали в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяли в дистиллированной воде, не содержащей углекислоту, приготовленной по ГОСТ 4517, доводя объем до метки. Аналогично готовили растворы хлористого лития  $c(\text{LiCl}) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>. Применяли химически чистые (ледяную уксусную и безводную муравьиную) кислоты. Отсутствие воды в исходных кислотах и степень их чистоты контролировали добавкой уксусного ангидрида и титрованием, стандартизированным по фиксанальной соляной кислоте раствором гидроксида натрия. Все реактивы готовили непосредственно перед измерениями.

## 2.2 Методы исследований

Схема исследований представлена на рисунке 2.1.

Основными блоками исследований были:

- мониторинг образцов винодельческой продукции различных типов и качества;
- создание и апробация экспериментального комплекса для непрерывного титрования кислот винодельческой продукции кулонометрическим методом с потенциометрической записью кривых титрования;
- анализ растворов органических кислот и модельных систем современными методами;
- математическая обработка экспериментальных данных;
- создание теоретических моделей, их верификация;
- выделение информативных критериев.

На основании чего развиты теоретические представления о кислотно-основных равновесиях в системах, созданы базы данных, разработаны методики и алгоритм оценки качества винодельческой продукции.

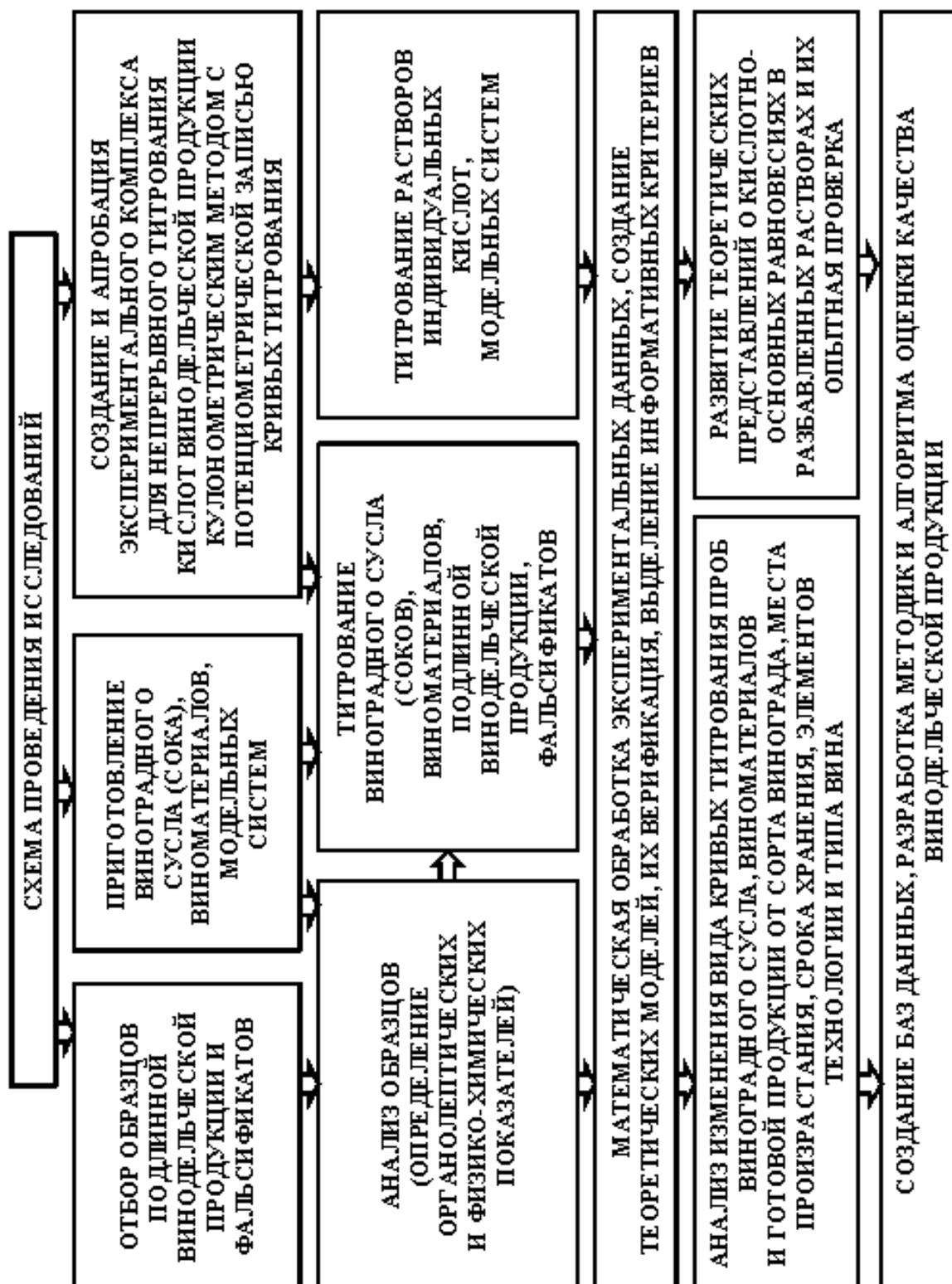


Рисунок 2.1 – Схема исследований

Химический состав виноградного сырья и винодельческой продукции определяли по методикам действующих на территории РФ ГОСТ и ГОСТ Р. Массовые концентрации катионов щелочных и щелочноземельных металлов, свободных аминокислот, фенолкарбоновых кислот в пробах определяли методом электрофоретического разделения на приборах серии Капель (Россия), содержание летучих компонентов – методом газовой хроматографии (хроматограф – Кристалл-2000М (Россия)) по разработанным в ФГБНУ СКФНЦСВВ методикам, фенольный комплекс – спектрометрически на спектрофотометре ЮНИКО 1201 (Россия). Определение катионов кальция, калия, магния и натрия также осуществляли с помощью ионоселективных электродов по авторской методике. ЯМР-спектры снимали на приборе TESLA BS' – 467 А с фиксированной частотой 60 МГц и напряженностью постоянного магнитного поля 14000.092 Гс (Чехословакия). ИК-спектры снимали на приборе SPEKORD 75 IR (Германия). Вольтамперометрические исследования проводили на полярографах ОН-102 (Венгрия), LP-7 (Чехословакия) и ПЛС-1 (Беларусь). рН растворов в процессе титрования измеряли с помощью приборов «Иономер-И-130» и «Эксперт-001» в потенциометрической ячейке, состоящей из термостатированного стакана, стеклянного электрода марки «ЭВЛ-1М 3.1» и хлоридсеребряного электрода марки «ЭСЛ-43-07».

Органолептический анализ качества исследуемой продукции проводили дегустационной комиссией ФГБНУ СКФНЦСВВ, также использовали результаты экспертов дегустационных комиссий международных дегустационных конкурсов вин «Антицея 2013» и «Антицея 2016».

Исследования винодельческой продукции проводили на авторской модели экспериментального комплекса непрерывного титрования кислот кулонометрически генерированным основанием с потенциометрической индикацией для автоматической записи кривых титрования, включающего установку, компьютер с программным обеспечением. Установка состоит из ячейки с генераторными, вспомогательным и индикаторным электродами, магнитной мешалки, источника тока Б5-49 или Б5-50, анализатора жидкости

ЭКСПЕРТ-001 с техническими характеристиками, обеспечивающими непрерывное измерение рН (рис. 2.2) [250–255].

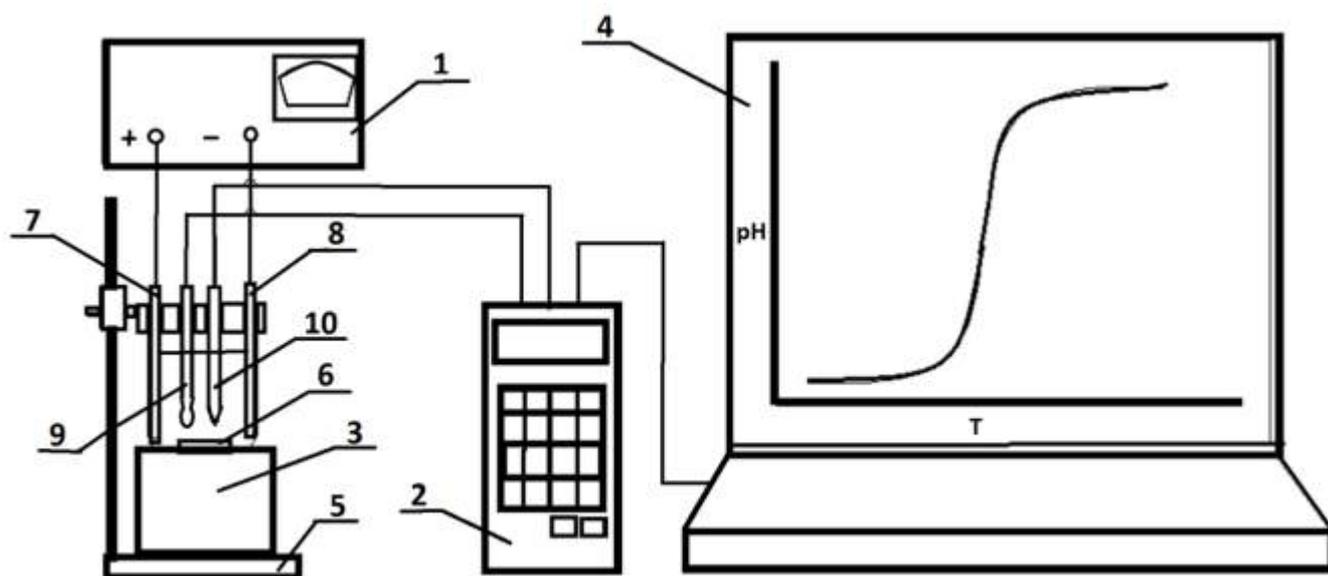


Рисунок 2.2 – Схема модели экспериментального комплекса для автоматического потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта и автоматической записью кривых титрования, где 1 – источник стабилизированного тока, 2 – анализатор жидкости «Эксперт-001», 3 – магнитная мешалка, 4 – персональный компьютер, 5 – штатив с крышкой и электродами, 6 – магнит, 7 – серебряный электрод, 8 – платиновый электрод, 9 – стеклянный электрод, 10 – хлоридсеребряный электрод сравнения

Генераторные электроды подключали к источнику постоянного тока. Индикаторные электроды включали в цепь рН-метра (Эксперт-001). Измеряемый и преобразованный сигнал подавался на персональный компьютер (ПК) и обрабатывался. Особенность установки состояла в том, что в качестве анода применяли серебряную пластинку [28, 256]. Это позволило пользоваться бездиафрагменной ячейкой, что значительно упростило конструкцию и сократило время, затрачиваемое на подготовительные операции. При прохождении тока на катоде восстанавливались ионы водорода, а анод покрывался плотным слоем

осадка хлористого серебра. Этот осадок служил диафрагмой для разделения катодного и анодного пространства. Для повышения экспрессности исследований объектов была разработана трехзвенная ячейка, с помощью которой возможно одновременно анализировать три пробы в автоматизированном режиме (рис. 2.3).

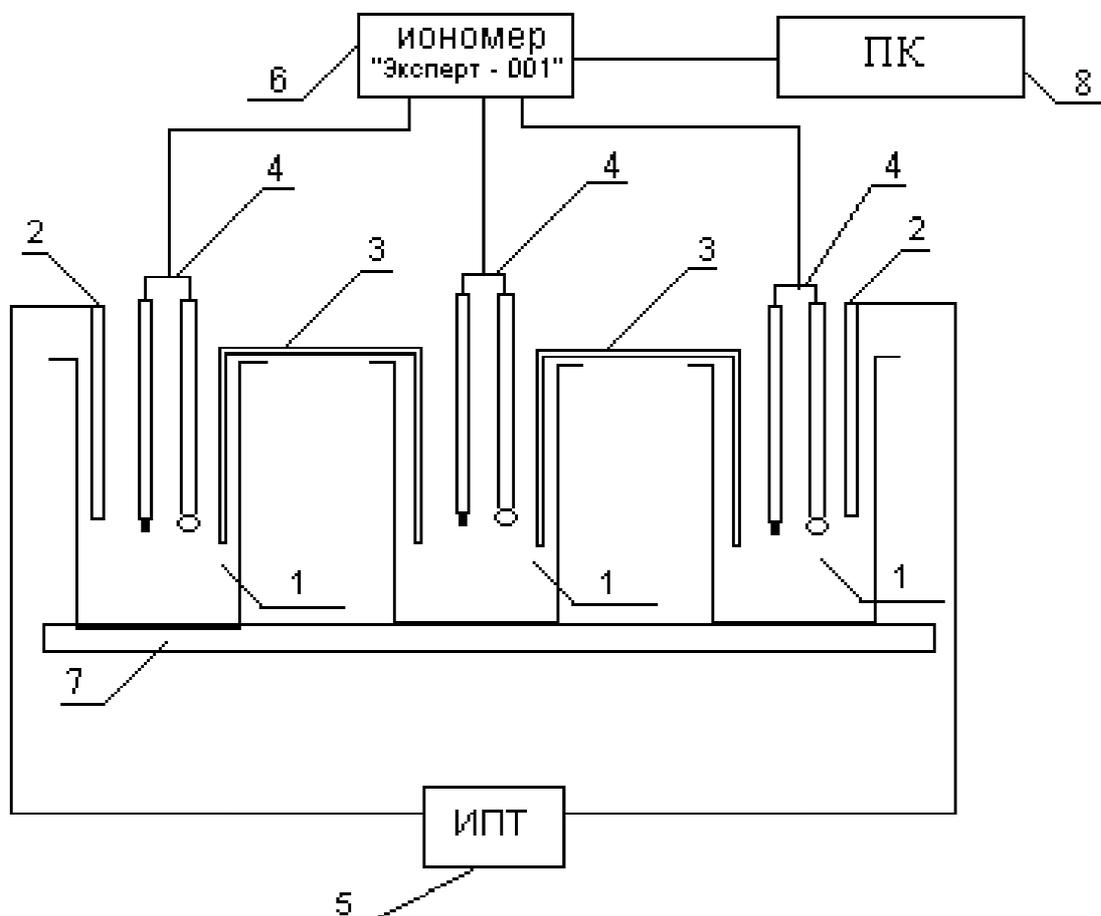
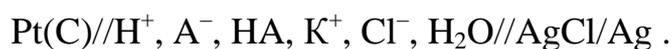


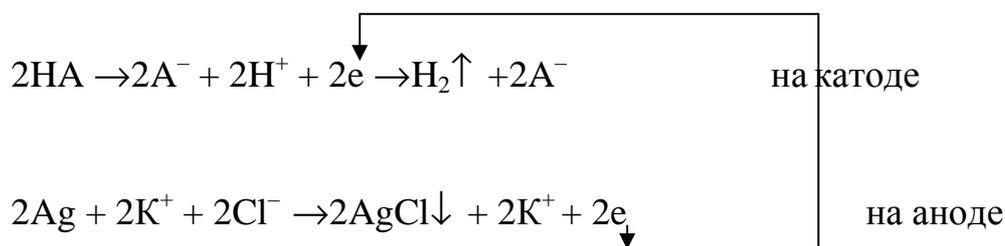
Рисунок 2.3 – Схема модели экспериментального комплекса с трехзвенной ячейкой, где: 1 – кулонометрические ячейки, 2 – генераторные электроды, 3 – вспомогательные электроды, 4 – стеклянный и хлоридсеребряный электроды, 5 – источник постоянного тока, 6 – иономер, 7 – лабораторный стол, 8 – компьютер

Процесс титрования при кулонометрической генерации титранта показан на примере одноосновной кислоты (НА).

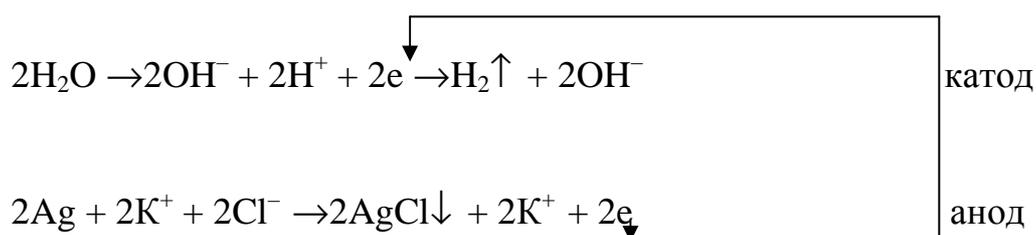
Эквивалентная схема кулонометрической ячейки до начала электролиза:



Электрохимические реакции на электродах:



Электроны переносятся по внешней цепи от анода к катоду и вступают в электрохимическую реакцию с катионами водорода на поверхности катода, с образованием молекулярного водорода, который самопроизвольно удаляется из ячейки. В растворе электроны переносятся от катода к аноду через анионы хлора, которые окисляются на аноде с образованием пленки AgCl, таким образом, в результате электрохимических реакций на электродах из раствора удаляются ионы водорода и анионы хлора в эквивалентных количествах, а в ячейке остается соль титруемой кислоты, соответствующая катиону фонового электролита. После оттитровывания всей кислоты на катоде происходит восстановление воды по схеме:



Как показали исследования, при включении источника тока происходило изменение потенциала стеклянного электрода в цепи индикации на величину  $\Delta p\text{H} = i \cdot R / \theta$ . Величина этого изменения была пропорциональна силе генерирующего тока и зависела от относительной ориентации индикаторной

системы. Эта величина носила количественный характер, а ее влияние устранялось внесением поправки при условии неизменной ориентации индикаторной пары в процессе титрования.

В ячейку для титрования помещали 50 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия с концентрацией  $c(\text{KCl}) = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup> и погружали в него генераторные и индикаторные электроды. Генераторные электроды подключали к источнику стабилизированного тока. Индикаторные электроды подключали к анализатору жидкости ЭКСПЕРТ-001 (возможна другая модификация). Анализатор жидкости ЭКСПЕРТ-001 подключали к компьютеру и запускали программу записи результатов измерения с дискретностью в одну секунду. Включали прибор, и после его прогрева переходили к измерениям, нажав кнопку «измерение». Компьютер регистрировал и каждую секунду записывал значения рН в таблицу. После стабилизации показаний в ячейку вводили пробу титруемого образца, при этом рН начинало уменьшаться. После того, как показания прибора стабилизировались, включали источник тока с установленной величиной тока. Электролиз вели в течение 800-1500 с до завершения скачка титрования, регистрировали время окончания титрования и определяли точку конца титрования.

Анализ образца осуществляли следующим образом: в чистый, высушенный стаканчик для титрования помещали точно 50 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия с концентрацией  $c(\text{KCl}) = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>, погружали измерительные и генераторные электроды. Включали измерение рН и перемешивали раствор воздухом, очищенным от углекислого газа. После полного удаления диоксида углерода из раствора рН становился постоянным  $\approx 7$ . Продолжая продувку воздухом, в ячейку вносили точно 1,00 см<sup>3</sup> винодельческого продукта, дожидались стабилизации значения рН, затем на генераторные электроды подавали постоянный стабилизированный ток. Титрование вели до завершения полной нейтрализации кислоты, и выхода кривой титрования (рН –  $t$ ) на плато. Программой ПК текущие значения зависимости рН –  $t$  (результаты титрования) заносились в таблицу (МД–матрица данных) с интервалом в одну секунду.

Согласно требованиям, ГОСТ Р ИСО 5725-1 (п. 3.14) образец анализировали, в условиях повторяемости, два раза.

На кривой титрования анализируемой пробы наблюдались четыре скачка рН. До первого скачка – фиксировалось значения рН хлористого калия (рис. 2.4). При добавлении пробы винодельческого продукта рН резко падал ( $\Delta pH_1$ ), и наблюдался первый скачок. Второй скачок ( $\Delta pH_2$ ) появлялся после включения тока, за счет поляризации раствора.

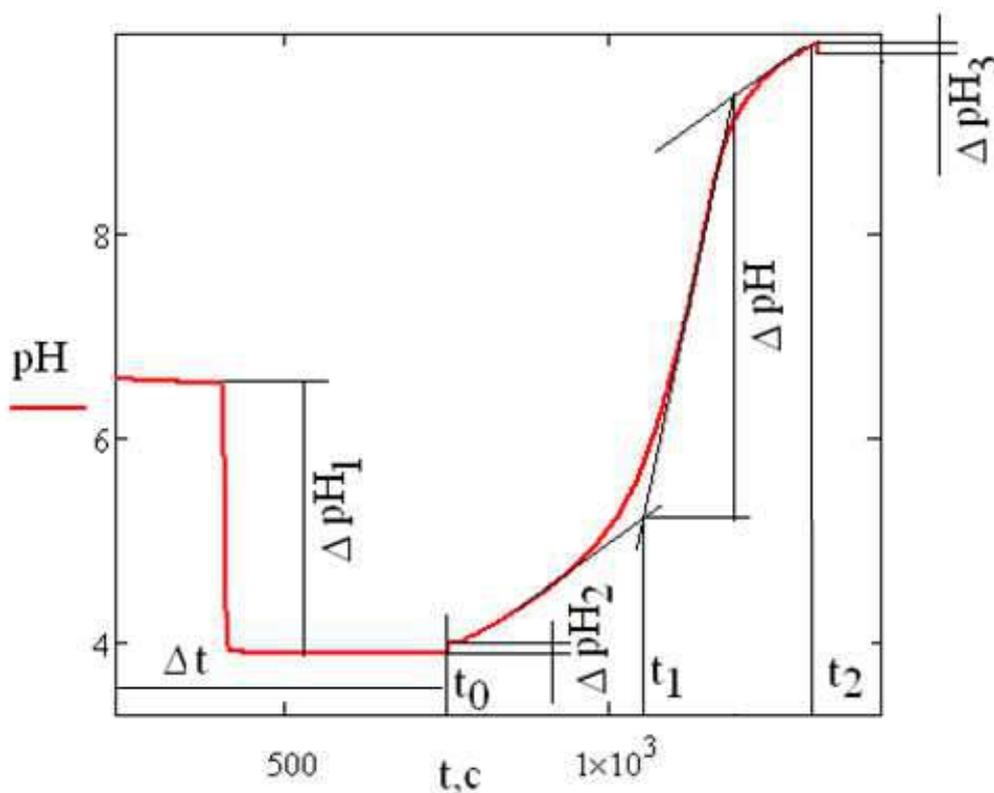


Рисунок 2.4 – Кривая титрования пробы винодельческого продукта, где  $t_0$  – время начала титрования;  $t_1$  – время, прошедшее от начала титрования до начала резкого изменения рН при приближении к концу титрования;  $t_2$  – время завершения титрования

Полученную МД преобразовывали таким образом, чтобы кривая титрования начиналась от точки  $t_0$ , значение которой принимали равной нулю, величины каждой последующей временной координаты уменьшали на  $\Delta t$ , а в текущие значения рН изменяли на величину  $\Delta pH_2$  ( $\Delta pH_3$ ) (рис. 2.4). В зависимости от

числа опытов, получали две и более МД с одинаковым временным шагом  $t_i$  от  $i = 0$  до  $i = N - 1$ . ( $N$  – число текущих экспериментальных величин), с отличными текущими величинами рН. По полученным данным строили преобразованные кривые титрования. Пример преобразования данных и их статистическая обработка конкретного образца продукции приведены в приложении Б.

Спектры поглощения снимали по модифицированной нами методике следующим образом.

Дозатором помещали  $1 \text{ см}^3$  вина в мерную колбу объемом  $25 \text{ см}^3$  и доводили объем колбы до метки 60% раствором этилового спирта, подкисленного соляной кислотой концентрированной х.ч. до рН 1. Раствор тщательно перемешивали и после центрифугирования в течение 15 минут при 1500 об/мин определяли оптическую плотность ( $D$ ) раствора при длине волны  $\lambda = 530 \text{ нм}$  в кювете толщиной 10 мм, предварительно ополоснув ее испытуемым раствором. Контрольным раствором служила дистиллированная вода. Если оптическая плотность раствора  $D$  была больше 1, то раствор количественно разбавляли 60% раствором спирта, подкисленного до рН 1-2, с последующим пересчетом оптической плотности на разведение. После определения оптимальной концентрации раствора, снимали спектр поглощения раствора в интервале длин волн от 380 до 750 нм, через 10 – 20 нм. При наличии прибора с автоматической разверткой спектр снимали автоматически.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью ПК в математическом пакете Mathcad-15.

Пространственные модели молекул изученных кислот делали методом молекулярной динамики с помощью программы HyperChem Pro 6.0.

Для подтверждения правильности сделанных выводов, в обсуждении результатов диссертации, использованы справочные данные и работы других авторов.

## **3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **3.1 Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение целесообразности разработки новых методов оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции путем потенциометрического анализа и сравнения данных столовых вин и модельных систем органических кислот с целью выделения критериев оценки качества готовой продукции**

Одним из наиболее информативных, важных и достаточно быстро определяемых показателей качества сырья и готовой продукции является кислотность [249]. Известно, что массовую концентрацию титруемых кислот винодельческой продукции обуславливают органические кислоты, основная часть которых представлена суммой винной и яблочной кислот. Наиболее информативным методом, позволяющим определить содержание титруемых кислот, является потенциометрическое титрование. С учетом недостатков данного метода (ручного процесса, постоянного разбавления раствора титрантом, неустойчивости во времени раствора основания, наличия субъективных и инструментальных ошибок и др.) нами предложена модифицированная авторская разработка [250–256], включающая комплекс приборов, позволяющая проводить автоматическое потенциометрическое титрование кулонометрически генерированным основанием с последующей математической обработкой получаемых данных.

Целью исследований на данном этапе было установить возможность выбора маркерных критериев качества по анализу характерных особенностей вида кривых титрования образцов винодельческой продукции, полученных методом потенциометрического титрования с кулонометрически генерированным основанием, от вида аналогичных кривых растворов чистых органических кислот и их модельных смесей.

В работе исследовали вина, выработанные предприятиями Краснодарского края, Ростовской области, Абхазии и импортные. В винах контролировали нормируемые физико-химические показатели: объемную долю этилового спирта,

массовую концентрацию сахаров, массовые концентрации титруемых и летучих кислот, приведенного экстракта, определяли органолептические показатели и проводили титрование с последующим анализом полученных кривых титрования. Дополнительно в винах находили содержание органических кислот (винной, яблочной, молочной, лимонной, янтарной и уксусной), определяли концентрацию катионов калия, натрия, кальция, магния и свободных аминокислот.

Результаты экспериментов показали, (приведен пример результатов исследований четырех вин: вино географического наименования сухое красное «Мерло», урожай 2009 г., Франция, (далее по тексту – вино № 1); вино географического наименования полусладкое белое «Шардоне», урожай 2010 г., Франция, (вино № 2); вино географического наименования сухое белое «Шардоне», урожай 2009 г., Франция, (вино № 3); вино столовое сухое розовое «Пино Нуар», урожай 2010 г., Краснодарский край, Россия (вино № 4)), что массовые концентрации титруемых кислот и сумма органических кислот у вин (исключение вино № 4) отличаются не более чем на 16 % и малоинформативны (табл. 3.1).

Однако кривые титрования проб белых вин (рис. 3.1, кривые 2, 3) отличаются от аналогичных кривых для розового (рис. 3.1, кривая 4) и красного вин (рис. 3.1, кривая 1), а кривые титрования проб всех вин значительно отличаются от кривых титрования раствора модельной смеси кислот (рис. 3.2).

Кривая титрования раствора модельной смеси кислот начинается в более кислой области и выходит на порог (верхняя часть кривой титрования) в более щелочной области по сравнению с кривыми титрования проб вин (рис. 3.1, 3.2). Второй отличительной особенностью, является то, что резкое изменение рН в области скачка титрования раствора модельной смеси кислот наблюдается в более узком временном интервале, а область скачка на кривых титрования проб вин растянута. Следует отметить, что и при титровании индивидуальных кислот (винной, яблочной, янтарной, лимонной, молочной, муравьиной и уксусной) также наблюдается более узкий временной интервал изменения рН в области скачка титрования.

Таблица 3.1 – Содержание кислот в анализируемых винах

Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Наименование			
	вино географиче- ского наименова- ния сухое красное «Мерло», ур. 2009г., (Франция)	вино географиче- ского наименования полусладкое белое «Шардоне», ур. 2010 г., (Франция)	вино географиче- ского наименования сухое белое «Шардоне», ур. 2009 г., (Франция)	вино столовое сухое розовое «Пино Нуар», ур. 2010 г., (Россия, Краснодарский край)
	Номер варианта			
	1	2	3	4
титруемых кислот (в пересчете на винную)	5,1	5,8	5,5	7,9
летучих кислот (в пересчете на уксусную)	0,70	0,80	1,06	0,76
винной кислоты	3,59	2,77	2,84	5,09
яблочной кислоты	0,12	2,42	1,91	3,88
янтарной кислоты	0,79	0,53	0,45	0,94

Продолжение таблицы 3.1

Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Номер варианта			
	1	2	3	4
лимонной кислоты	0,06	0,28	0,23	1,45
молочной кислоты	0,84	0,33	0,49	Менее предела обнаружения
суммы органических кислот (по Капели)	5,39	6,33	5,92	11,37
суммы аминокислот	1,521	0,678	0,673	0,684

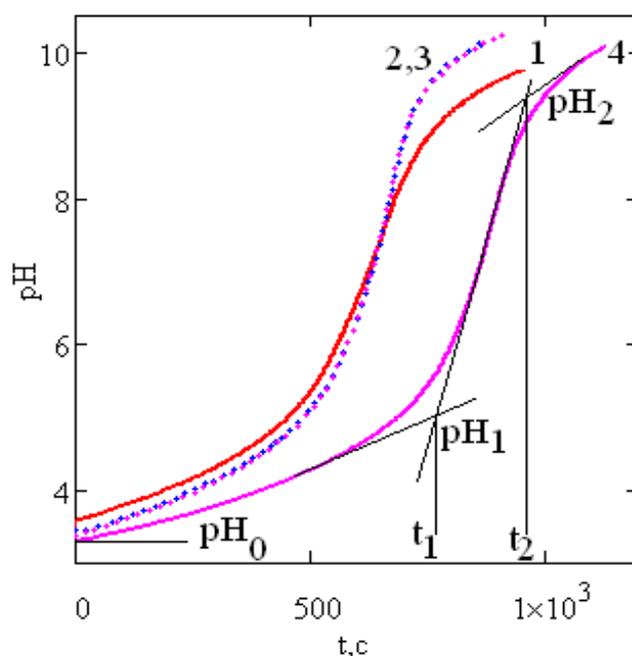


Рисунок 3.1 – Кривые титрования проб вин: № 1 – красного, № 2, 3 – белых, № 4 – розового

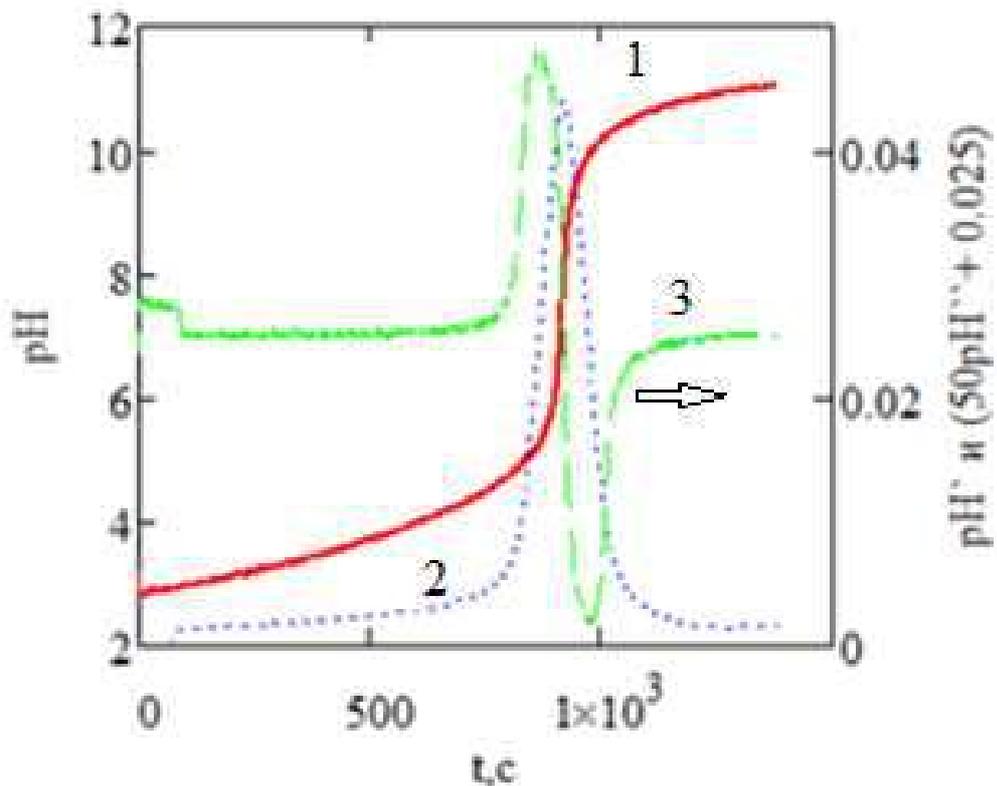


Рисунок 3.2 – Кривая титрования смеси винной и яблочной кислот  
(1:1,  $c = 1,75 \cdot 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>) – 1,  
с нанесением производных: первой – 2, второй – 3

На рисунке 3.2 значения первой и второй производных, рассчитаны по формулам (3.1) и (3.2):

$$pH' = \Delta pH / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH'_i = pH_{i-1} - pH_{2i} \quad (3.1)$$

$$pH'' = \Delta pH' / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH''_i = pH'_{i-1} - pH'_i \quad (3.2)$$

Функция  $pH''$  (3.2) строится для интервала  $i$  от 1 до  $N - 1$ .

Данные функции  $pH'$ ,  $pH''$  (рис. 3.2, кривые 2, 3) позволяют автоматически определять точку конца титрования по максимальному значению первой производной или по среднему значению на интервале между максимумом и минимумом второй производной. Также применение данных функций сделало возможным находить значение точки конца титрования проб виodelьческой

продукции, кривая титрования которых имеет слабо выраженный интервал скачка титрования.

Исследования различной винодельческой продукции показали, что кривые титрования проб винодельческой продукции разных типов не подобны и значительно отличаются от кривых титрования растворов, как индивидуальных органических кислот, так и их модельных смесей. В результате сравнительного анализа кривых титрования проб вин и растворов модельных смесей органических кислот для оценки качества (подлинности) винодельческой продукции были выбраны следующие критерии (критические точки, характеризующие перегибы и вид кривой титрования):

- начальное значение  $pH_0$  – отвечает за содержание солевой части (при одинаковых значениях концентрации титруемой части кислот, рост  $pH_0$  свидетельствует об увеличении доли солевой части);
- величина  $pH_1$ , характеризует связь между долями винной и яблочной кислот, уменьшение  $pH_1$ , свидетельствует о большей доли винной кислоты, что подтверждается данными значениями величин критических точек (критериев), приведёнными в таблице 3.2 и п. 3.8;
- $pH_2$  – характеризует наличие аминокислот, чем меньше эта величина, тем больше доля присутствующих в вине аминокислот;
- $pH_2 - pH_1$  – характеризует разнообразие кислот, наличие фенольных, в т.ч. дубильных веществ (приложение В) и других компонентов в виде наномицелярных структур, способных адсорбировать протоны, на титрование (разрушение) которых требуется дополнительное время. Этот вывод основан на изменении окраски вина, его помутнении и образовании осадка в интервале изменения от  $pH_1$  до  $pH_2$ . Чем меньше разность  $pH_2 - pH_1$ , тем больше разнообразие компонентов, образующих аддукты (соединения с протоном), обуславливающих буферность системы в данном интервале  $pH$ ;
- $t_1, t_2$  (с) – время, прошедшее до начала и завершения скачка титрования соответственно;

- разность между  $t_2$  и  $t_1$  (с) – характеризует разнообразие присутствующих в пробе вина кислот, для красных вин размах этих величин равен 200–260 с, для белых и розовых – 150–200 с, что значительно превышает время скачка титрования модельных смесей (установлено в результате многолетнего статистического анализа массива данных подлинной и фальсифицированной продукции, растворов чистых кислот и их смесей). Чем больше временной интервал между  $t_2$  и  $t_1$ , тем больше в вине сопутствующих компонентов, сорбирующих протоны;
- интервал времени  $\delta t$ , при котором происходит изменение рН от 6 до 8 – линейно возрастает с увеличением содержания вина в пробе, независимо от разбавляющего агента;
- $\text{pH}_{1/2}$  при  $t = t_k / 2$  формально соответствует кажущейся силе кислоты с величиной  $\text{pK} = \text{pH}_{1/2}$ . Сила кислоты определяется величиной константы диссоциации. Чем она меньше, тем слабее кислота. Вводя понятие условной константы диссоциации, мы как бы приравниваем кислотность вина к кислоте с данной условной константой диссоциации;
- $c$  (моль/дм<sup>3</sup>) – концентрация титруемых ионов гидроксония в кулонометрической ячейке (пропорциональна м.к. титруемых кислот при пересчете с учетом разведения, молярной массы и фактора эквивалентности на винную кислоту);
- $\omega = c/c_{\text{общ.}}$ , % – отношение концентрации титруемых кислот к общей в кулонометрической ячейке.

Данные критерии представляют собой интегральный анализ анионного и катионного состава винодельческой продукции и могут быть использованы в качестве ее паспорта.

Соотношение  $c/c_{\text{общ}}$  (табл. 3.2) получено следующим образом (в качестве примера приведен расчет для вина № 1 – вина географического наименования сухого красного «Мерло», урожай 2009 г., Франция). По данным рисунка 3.3 для

кривой титрования пробы вина №1 строили функциональную зависимость  $h - x$  (рис. 3.5), где  $h$  – отношение текущей концентрации ионов гидроксония к числу всех титруемых моль-эквивалентов ионов гидроксония, входящих в сумму титруемых кислот в ячейке ( $c$ ), а  $x = 2t / (t_2 - t_1)$  – отношение концентрации ионов гидроксида к концентрации всех титруемых ионов гидроксония, образующихся из суммы титруемых кислот в ячейке ( $c$ ).

Здесь  $t$  – текущее время электролиза;

$(t_2 - t_1)/2$  – время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности, на рисунке 3.5 эта часть кривой показана сплошной линией.

По трём точкам ( $h_0, h_{0,25}, h_{0,5}$ ) находили параметры  $a$  и  $b$  характеристического уравнения  $h(x) = h_0 + a \cdot x + b \cdot x^2$ , по которому экстраполировали преобразованную кривую пробы вина № 1 (рис. 3.5) до значения  $h(x) = 0,5$  (данная часть кривой показана тонкой линией с точками на рисунке 3.5). Это значение принимали винная и яблочная кислоты при концентрациях, соизмеримых с содержанием титруемых кислот в вине (установлено отдельными опытами) и находили отрезок  $A$ .

Таблица 3.2 – Значение критериев (критических точек), описывающих свойства кривых титрования проб вин и модельной смеси (МС)

№	pH <sub>0</sub>	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pH <sub>2</sub> – pH <sub>1</sub>	t <sub>1</sub> , с	t <sub>2</sub> , с	(t <sub>2</sub> – t <sub>1</sub> ), с	c · 10 <sup>3</sup> , моль/дм <sup>3</sup>	ω = c/c <sub>общ</sub> , %
1	3,63	4,92	9,06	4,14	498	753	255	1,55	71,43
2	3,45	5,07	9,42	4,35	553	720	167	1,33	81,56
3	3,45	5,07	9,4	4,35	564	716	152	1,33	82,25
4	3,34	5,15	9,42	4,27	764	970	206	1,97	81,25

Примечание: наименование вин приведено в таблице 3.1

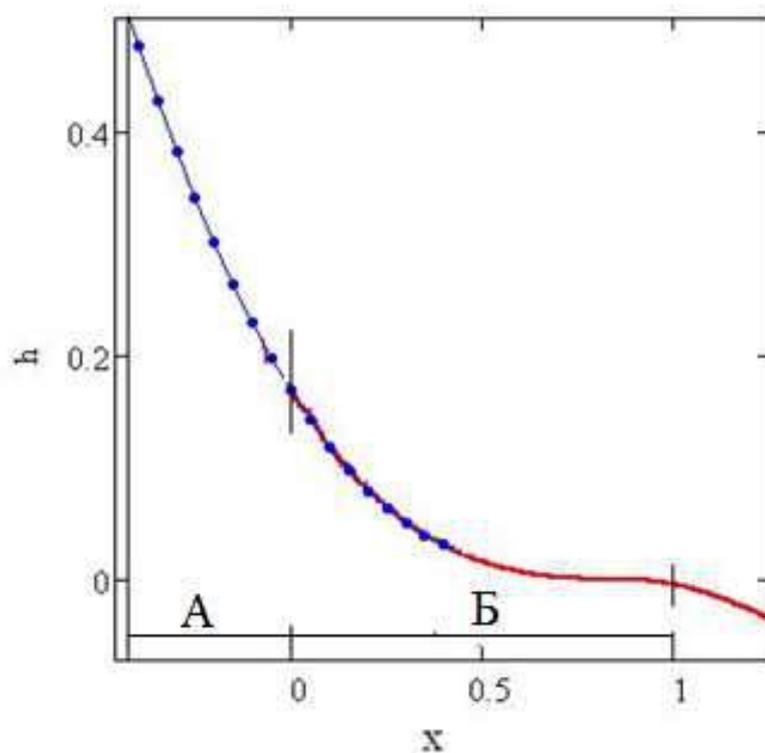


Рисунок 3.5 – Вид кривой титрования пробы вина географического наименования сухого красного из сорта винограда Мерло в координатах  $h - x$

Процентное содержание титруемых кислот от общей кислотности ( $\omega$ , %) определяли по формуле (3.3):

$$\omega = \frac{100}{A+B}, \quad (3.3)$$

Здесь:

$h_0$  – относительная концентрация ионов водорода при степени нейтрализации титруемых кислот в ячейке 0;

$h_{025}$  – относительная концентрация ионов водорода при степени нейтрализации титруемых кислот в ячейке 25%;

$h_{05}$  – относительная концентрация ионов водорода при степени нейтрализации титруемых кислот в ячейке 50%;

Используя значения  $h_0$ ,  $h_{0.25}$ ,  $h_{0.5}$ , величину отрезка  $A$  можно найти алгебраически по формуле (3.4):

$$A = \frac{-b - \sqrt{b^2 + 4d(0.5 - h_0)}}{2d}, \quad (3.4)$$

где:

$$b = 4 \cdot (2 \cdot h_{0.25} - h_{0.5} - 3 \cdot h_0),$$

$$d = 8 \cdot (h_{0.5} + h_0 - 2 \cdot h_{0.25}).$$

Из данных (табл. 3.2) видно, что соотношения  $c/c_{\text{общ}}$  для красного вина меньше, чем для розового и белых вин. По нашему мнению, это следствие особенности технологии красных вин, предусматривающей дополнительное экстрагирование соединений мезги, которое приводит к переходу в виноматериал катионов (солей винной кислоты).

Таким образом, наличие установленных закономерностей и выбор для виноградных вин специфических критериев (табл. 3.2) легли в основу разработки методов оценки и прогнозирования качества готовой винодельческой продукции и сырья для ее производства.

В результате обработки базы данных кривых титрования образцов винодельческой продукции и сопоставления с результатами органолептического анализа бальным методом нами установлено, что для качественных столовых вин, обладающих высокими органолептическими характеристиками (80 баллов и выше по 100-бальной системе), характерен подобный вид кривых титрования, и, как следствие, очень близкие значения критериев. На основании обобщения результатов исследований были выбраны «эталонные» кривые для красных и белых столовых вин, критериальные значения которых соответствовали высококачественным винам (табл.3.3).

В зависимости от целей выполнения измерений вычисление результатов проводили следующими способами.

Для оценки качества винодельческой продукции в анализируемой пробе с помощью математического пакета «Mathcad–15» рассчитывали количественные значения критериев такие как:

$pH_0$  – значение pH в ячейке до начала электролиза, позволяет определить активную кислотность и косвенно определить вкусовые качества вина;

$pH_1$  – значение pH до начала скачка титрования, очевидно косвенно соответствует оттитровыванию трех протонов у димерных форм двухосновных кислот и одного протона у димеров одноосновных кислот [257–262];

Таблица 3.3 – Критерии, установленные для высококачественных вин

Критерий	Столовые вина	
	красные	белые
$c$ , моль/дм <sup>3</sup>	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,3
м.к. титр. кисл., в пересчете на винную кислоту, г/дм <sup>3</sup>	4,6 ± 0,5	6,0 ± 1,2
$t_2 - t_1 = \Delta t$ , с	210 ± 50	170 ± 10
$pH_0$	3,8 ± 0,2	3,4 ± 0,05
$pH_1$	5,2 ± 0,3	5,0 ± 0,05
$pH_2$	9,0 ± 0,1	9,4 ± 0,05
$\Delta pH = (pH_2 - pH_1)$	3,8 ± 0,4	4,4 ± 0,1
$\Delta pH / \Delta t$	0,018 ± 0,008	0,026 ± 0,002
$h_0$	0,17 ± 0,05	0,28 ± 0,05
$\omega$ , %	70 ± 10	80 + 5

$pH_2$  – значение pH после скачка титрования, соответствует полному оттитровыванию всех протонов;

$\Delta pH = (pH_2 - pH_1)$  – интервал скачка титрования, позволяет косвенно определить количество протонов, титруемых на последней стадии;

$t_1$ , с – время электролиза до скачка титрования; косвенно соответствует времени оттитровывания трех протонов у димерных форм двухосновных кислот и одного протона у димеров одноосновных кислот;

$t_2$ , с – время, прошедшее до завершения скачка титрования, соответствует полному оттитровыванию всех протонов;

$\Delta t = (t_2 - t_1)$ , с – время скачка титрования, косвенно соответствует времени оттитровывания последних протонов;

$\Delta \text{pH} \cdot 10^3 / \Delta t$  – наклон кривой в точке перегиба на скачке титрования, позволяет определить степень разбавления вина и косвенно разнообразие кислот;

$c \cdot 10^3$ , моль-экв./дм<sup>3</sup> – концентрация титруемых кислот в ячейке;

$t_k$ , с – время, пошедшее на титрование,  $t_k = (t_1 + t_2)/2$ ;

Время, пошедшее на титрование, рассчитывали по формуле (3.5):

$$t_k = (t_2 - t_1)/2 - t_0, * \quad (3.5)$$

где:  $t_0$  – время начала титрования;

$t_1$  – время, прошедшее от начала титрования до начала резкого изменения рН при приближении к концу титрования;

$t_2$  – время завершения титрования.

\*При применении уравнения (3.1)  $t_k$  соответствует точке максимума на зависимости рН` от  $t$ .

Молярную концентрацию (по водороду) титруемой части кислот в кулонометрической ячейке, определяли по формуле (3.6):

$$c = i \cdot t_k / F \cdot (v + V), \quad (3.6)$$

Молярную концентрацию (по водороду) титруемой части кислот в винодельческом продукте, определяли по формуле (3.7):

$$c_{\text{ВП}} = i \cdot t_k / F \cdot v; \quad (3.7)$$

Массовую концентрацию титруемой части кислот в винодельческой продукции, в пересчете на винную кислоту, определяли по формуле (3.8):

$$m = (i \cdot t_k \cdot M \cdot 1/2) / F \cdot v, \quad (3.8)$$

В формулах (3.6) – (3.8):  $c$  – молярная концентрация (по водороду) титруемых кислот в кулонометрической ячейке, моль/дм<sup>3</sup>;

$c_{\text{ПВ}}$  – молярная концентрация (по водороду) титруемых кислот в винодельческой продукции;

$m$  – массовая концентрация титруемых кислот в винодельческой продукции, в пересчете на винную кислоту, г/дм<sup>3</sup>;

$i$  – ток электролиза, мкА;

$t_k$  – время электролиза до точки эквивалентности;

$M$  – молекулярная масса винной кислоты, г/моль;

$1/2$  – фактор эквивалентности;

$F$  – число Фарадея, 96500 кл/моль;

$v$  – объем пробы винодельческого продукта, 1 см<sup>3</sup>;

$V$  – объем 1 моль/дм<sup>3</sup> КСl в ячейке, 50 см<sup>3</sup>.

За окончательный результат определения принимали среднеарифметическое значение  $m_{\text{ср}}$ , г/дм<sup>3</sup>, двух параллельных определений массовой концентрации титруемых кислот, полученных в условиях повторяемости, если выполнялось условие приемлемости (3.9):

$$\frac{m_{\text{max}} - m_{\text{min}}}{m_{\text{ср}}} 100 \leq r \quad (3.9)$$

где  $m_{\text{max}}$  – максимальная массовая концентрация титруемых кислот в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$m_{min}$  – минимальная массовая концентрация титруемых кислот в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$m_{cp}$  – среднее значение двух параллельных измерений массовой концентрации титруемых кислот в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$r$  – значение предела повторяемости (табл. 3.4), %.

Результат анализа представляли в виде:  $(m_{cp} \pm \Delta)$ , при  $P = 0,95$ , г/дм<sup>3</sup>,

где  $m_{cp}$  – среднеарифметическое значение двух определений массовой концентрации титруемых кислот в пробе, признанных приемлемыми, г/дм<sup>3</sup>;

$\Delta$  – границы абсолютной погрешности определения, г/дм<sup>3</sup>, при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Границы абсолютной погрешности ( $\Delta$ ) вычисляли по формуле (3.10):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot m}{100}, \quad (3.10)$$

где  $\delta$  – границы относительной погрешности измерения (табл. 3.4), %;

$m$  – среднее арифметическое значение двух определений массовой концентрации титруемых кислот в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>.

Применяя значение  $\omega$ , также находили содержание титруемой и общей кислотности, в пересчете на винную кислоту  $m(\text{ВК})_{\text{титр}}$  и концентрацию суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Содержание титруемой кислотности, в пересчете на винную кислоту,  $m(\text{ВК})_{\text{титр}}$  (г/дм<sup>3</sup>) определяли по формуле (3.11):

$$m(\text{ВК})_{\text{титр}} = \frac{M\left(\frac{1}{2}\text{ВК}\right)_{\text{титр}} (100 - \omega) \cdot c \cdot (V_{\text{пр}} + V_{\text{яч}})}{100 \cdot V_{\text{пр}}}, \quad (3.11)$$

после сокращений по формуле (3.12):

$$m(\text{ВК})_{\text{титр}} = 3825 \cdot c, \quad (3.12)$$

Содержание общей кислотности, в пересчете на винную кислоту,  $m(BK)_{\text{общ}}$  (г/дм<sup>3</sup>) определяли по формуле (3.13):

$$m(BK)_{\text{общ}} = \frac{M\left(\frac{1}{2}BK\right)_{\text{титр}} \cdot c \cdot 100 \cdot (V_{\text{пр}} + V_{\text{яч}})}{(100 - \omega) \cdot V_{\text{пр}}}, \quad (3.13)$$

после сокращений по формуле (3.14):

$$m(BK)_{\text{общ}} = 382500 \cdot \frac{c}{\omega}, \quad (3.14)$$

Молярную концентрацию суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов находили по формуле (3.15), моль-экв./дм<sup>3</sup>:

$$c_{\text{м}} = c_{\text{вн.}} (100 - \omega) / \omega, \quad (3.15)$$

где  $c_{\text{м}}$  – молярная концентрация суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, моль-экв./дм<sup>3</sup>;

$c_{\text{общ}}$  – молярная концентрация общей суммы кислот в винодельческой продукции, моль-экв./дм<sup>3</sup>, равна сумме  $c_{\text{м}} + c_{\text{вн.}}$ .

Массовую концентрацию суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, в пересчете на калий, определяли по формуле (3.16), г/дм<sup>3</sup>:

$$m(K) = c_{\text{м}} \cdot M_{\text{К}}, \quad (3.16)$$

где:  $m(K)$  – массовая концентрация суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$c_m$  – молярная концентрация суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, моль-экв./дм<sup>3</sup>;

$M_K$  – молярная масса калия, г/моль.

За окончательный результат определения принимали среднеарифметическое значение  $m(K)_{cp}$  (г/дм<sup>3</sup>), двух параллельных определений массовой концентрации суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, полученных в условиях повторяемости, если выполнялось условие приемлемости (3.17):

$$\frac{m(K)_{max} - m(K)_{min}}{m(K)_{cp}} 100 \leq r \quad (3.17)$$

где  $m(K)_{max}$  – максимальная массовая концентрация суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$m(K)_{min}$  – минимальная массовая концентрация суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$m(K)_{cp}$  – среднее значение двух параллельных измерений массовой концентрации суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>;

$r$  – значение предела повторяемости (табл. 3.4), %.

Результат анализа представляли в виде:  $(m(K)_{cp} \pm \Delta)$ , при  $P=0,95$ , г/дм<sup>3</sup>,

где  $m(K)_{cp}$  – среднеарифметическое значение двух определений массовой концентрации суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, признанных приемлемыми, г/дм<sup>3</sup>;

$\Delta$  – границы абсолютной погрешности определения, г/дм<sup>3</sup>, при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

Границы абсолютной погрешности ( $\Delta$ ) вычисляли по формуле (3.18):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot m(K)}{100} \quad (3.18)$$

где  $\delta$  – границы относительной погрешности измерения (табл. 3.4), %;

$m(K)$  – среднее арифметическое значение двух определений массовой концентрации суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов в винодельческой продукции, г/дм<sup>3</sup>.

В ходе дальнейших исследований нами было установлено, что кривая титрования несет дополнительную информацию об активной кислотности, буферной емкости и зольности винодельческой продукции, значения которых используют в целях идентификации виноматериалов и вин, в том числе для выявления фальсифицированной продукции.

Активную кислотность, выраженную в единицах рН, определяли по формуле (3.19):

$$AK = \text{pH}_0 - \lg \frac{(V_{\text{пр}} + V_{\text{яч}})}{V_{\text{пр}}}, \quad (3.19)$$

Буферную емкость, (моль (основания)/дм<sup>3</sup>) винодельческой продукции определяли по формуле (3.20):

$$BE = \frac{x_1 \cdot c \cdot (V_{\text{пр}} + V_{\text{яч}})}{V_{\text{пр}}}, \quad (3.20)$$

где  $x_1$  брали равным  $t_i$  в точке  $\text{pH} = \text{pH}_0 + 1$ ,

$V_{\text{пр}}$  – объем пробы продукта, взятый для титрования,

$V_{\text{яч}}$  – объем раствора хлорида калия в ячейке,  $\frac{(V_{\text{пр}} + V_{\text{яч}})}{V_{\text{пр}}} = 51 \text{ см}^3$ .

Массовую концентрацию золы (зольность) в продукте  $C$  (г/дм<sup>3</sup>) вычисляли по формуле (3.21):

$$C = m(K^+) \cdot \frac{M(K_2CO_3)}{M(K)}, \quad (3.21)$$

Приведенные выше данные получены по разработанным нами авторским методикам [250–255].

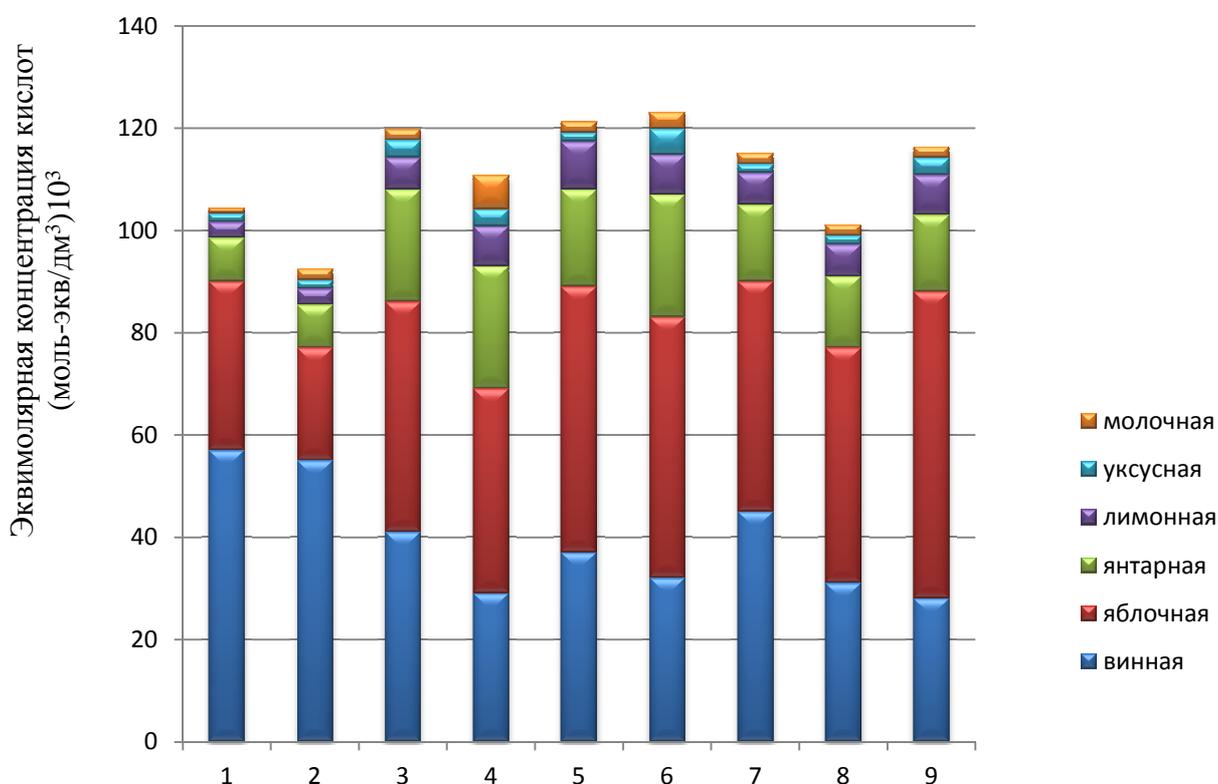
Таблица 3.4 – Показатели прецизионности методики

Наименование показателя	Значение показателя
Диапазон измеряемых концентраций с учетом разбавления, г/дм <sup>3</sup>	$1,0 \times 10^{-3} - 20,0$
Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n = 2	2
Предел воспроизводимости, R, %, P = 0,95, n = 2	4
Границы относительной погрешности при доверительной вероятности $\pm \delta$ , %, P = 0,95, n = 2	6

Таким образом, разработанные методики позволили методом потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием оперативно получить кривую титрования пробы винодельческой продукции и с помощью математической обработки данной кривой найти значения ряда важных показателей качества. Метод не требует стандартизации растворов в отличие от классического потенциометрического титрования. Следует отметить, что в процессе титрования не происходит разбавления титруемого раствора титрантом, выделяемый водород препятствует поглощению углекислого газа из воздуха, а пятидесяти кратное разбавление пробы 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором KCl практически разрушает матрицу исходного материала. Выбранный объем пробы и ток генерации основания позволяют проводить основное титрование в течение 500 – 1000 с, с ошибкой в 1 с, что эквивалентно  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>. Данная ошибка на несколько порядков меньше ошибки разбавления образца продукции при проведении пробоподготовки (капельная ошибка) и практически не влияет на точность результата.

Достоверность выбранных критериев и расчетных формул основана на наблюдаемых корреляциях между данными электрофоретических измерений и результатами обработки кривых титрования проб винодельческой продукции и модельных систем.

Например, для образцов столовых сухих виноматериалов методом электрофореза были получены данные по содержанию органических кислот по [263] и катионов для щелочных и для щелочноземельных металлов по [264] (рис. 3.6, 3.7).



Сорта винограда: 1 - Алиготе, 2 - Анапский ранний,  
3 - Каберне-Совиньон,  
4 - Красностоп АЗОС, 5 - Достойный, 6 - Сацимлер, 7 - Литдар,  
8 - Каберне АЗОС, 9 - Гранатовый

Рисунок 3.6 – Содержание органических кислот в столовых сухих виноматериалах

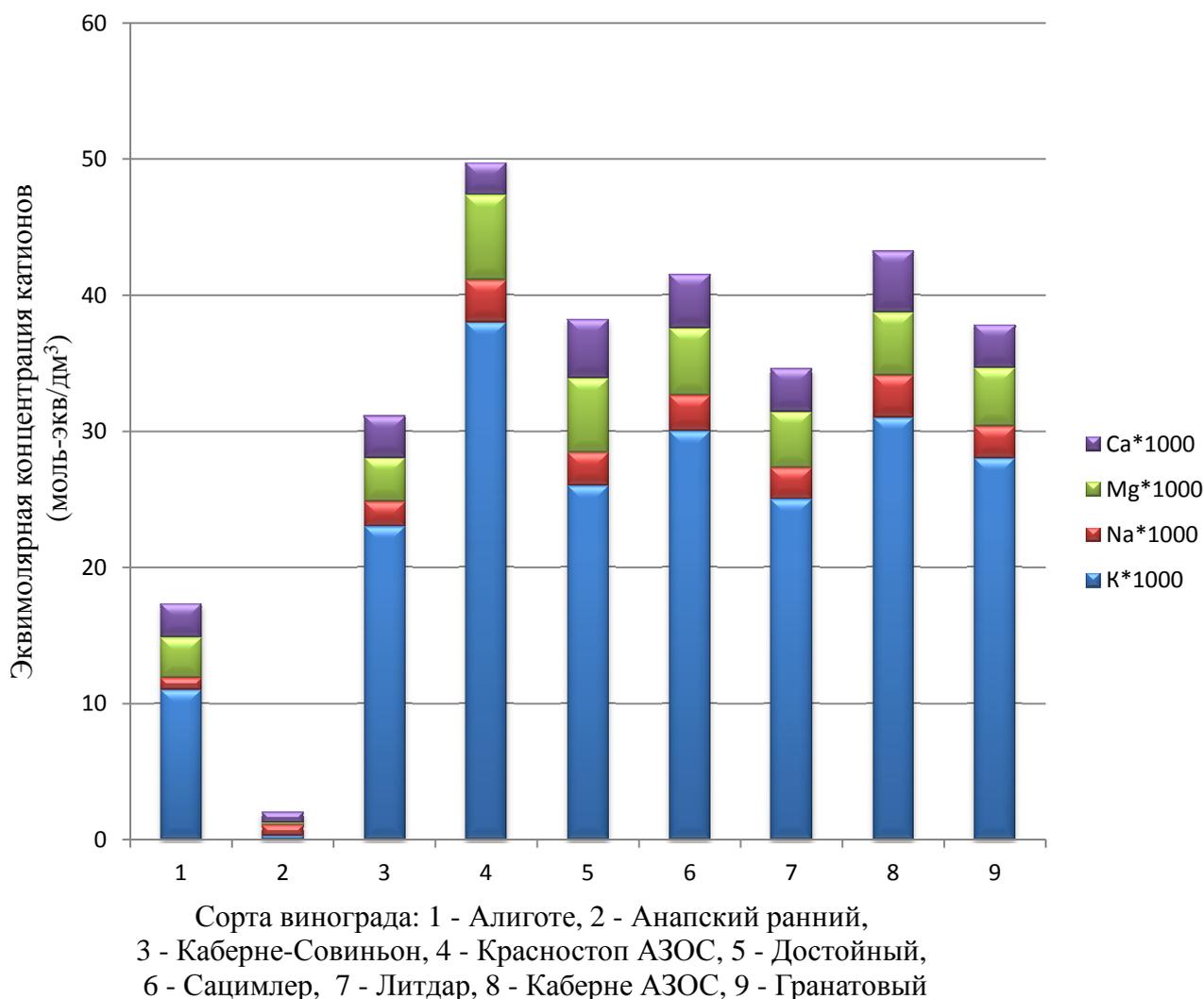


Рисунок 3.7 – Содержание катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  в столовых сухих виноматериалах

Так как анализ содержания кислот электрофоретическим методом проводится в нейтральной или слабощелочной среде, то данный метод позволяет определить суммарное содержание всех кислот ( $\Sigma_{к-т}$ ), включая солевую часть, и, очевидно, что для ее нахождения из суммарного количества органических кислот (рис. 3.8) необходимо вычесть количество титруемых кислот ( $\square_{т.к-т}$ ). Найденную разность ( $\Delta$ ) сравнили с суммарной концентрацией моль-экв. катионов металлов ( $\Sigma_{кат}$ ) (рис. 3.8). Полученную зависимость изображали графически. Эта зависимость приведена на рисунке 3.9.

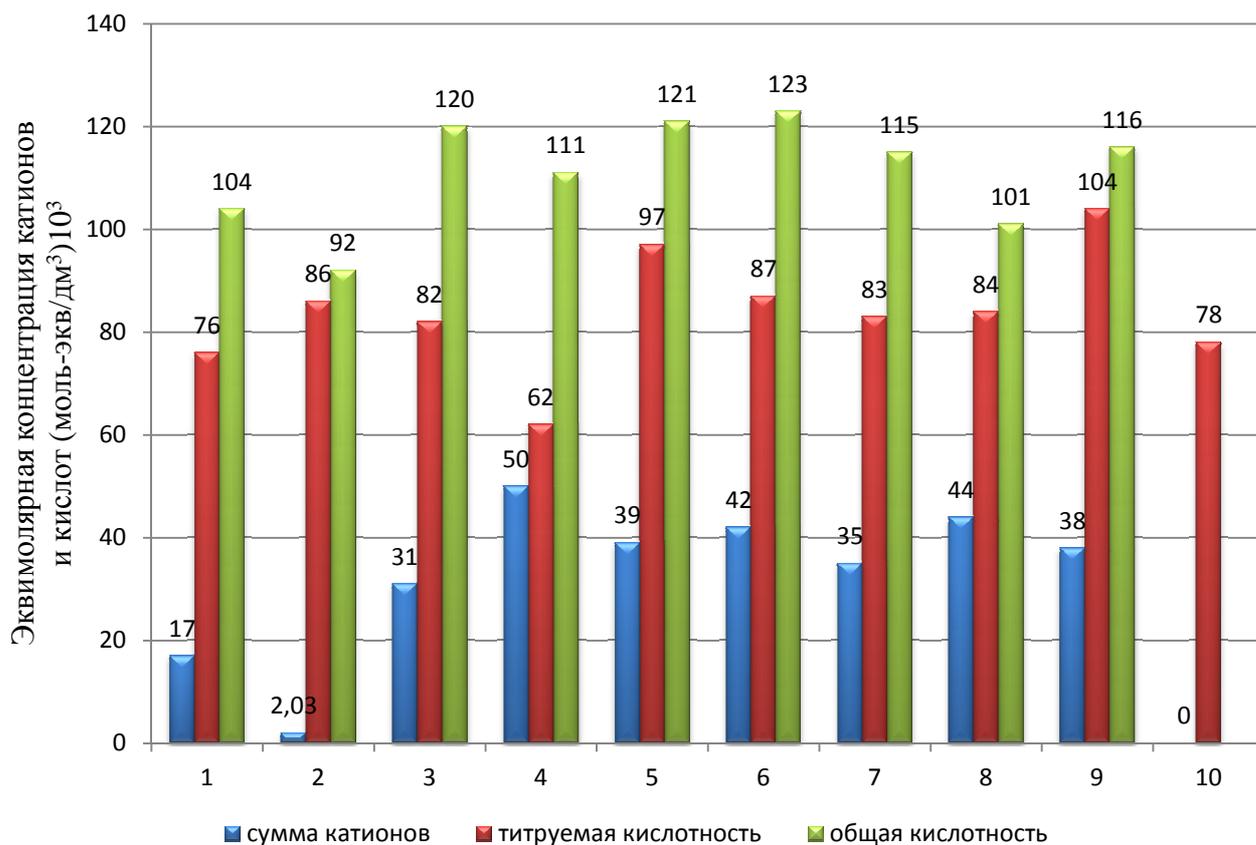


Рисунок 3.8 – Содержание органических кислот (общих и титруемых) и катионов металлов, где 1 – сорт винограда Алиготе, 2 – Анапский ранний, 3 – Каберне-Совиньон, 4 – Красностоп АЗОС, 5 – Достойный, 6 – Сацимлер, 7 – Литдар, 8 – Каберне АЗОС, 9 – Гранатовый

Как показано на рисунке 3.9, что  $\Delta$  линейно зависит от суммы катионов металлов ( $\Sigma_{\text{кат}}$ ) и наклон этой зависимости равен 1 (исключение Анапский ранний). Последнее говорит о правильности предположения, сделанного ранее в результате анализа вида кривой титрования проб виноматериалов (рис. 3.5) – уменьшение  $h$  (отношение текущего числа молей ионов гидроксония к числу всех титруемых моль-эквивалентов в сумме титруемых кислот в ячейке,  $c$ ) связано с увеличением количества солей в виноматериале.

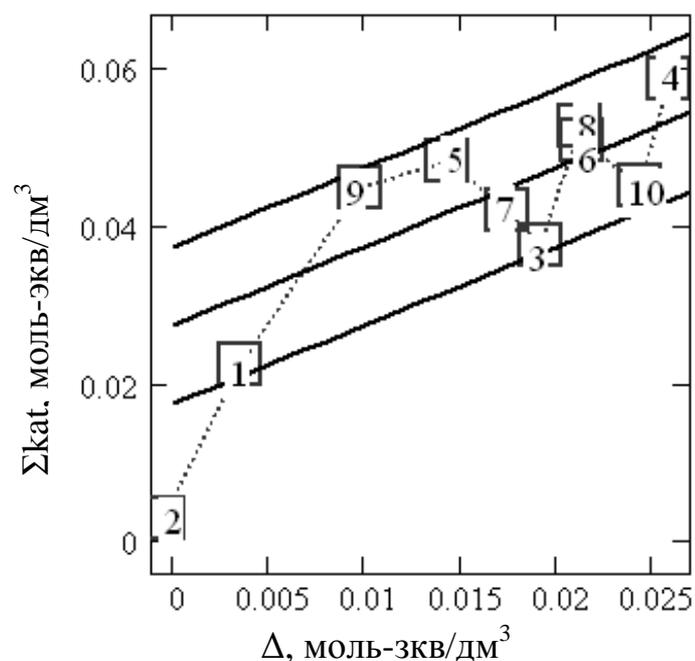


Рисунок 3.9 – Связь между суммарным содержанием катионов металлов и количеством связанных органических кислот (номер соответствует номеру виноматериала) (рис. 3.8)

Для количественной оценки содержания свободных и связанных органических кислот в винодельческой продукции с помощью анализа кривых титрования нами был проведен опыт на модельных растворах. В ячейку помещали смесь винной кислоты с ее солью в различных соотношениях концентрации кислоты и ее соли (табл. 3.5), проводили титрование и получали кривые титрования (рис. 3.10, 3.11).

Таблица 3.5 – Соотношение концентраций винной кислоты и ее соли

Номер анализируемой смеси винной кислоты с ее солью	Концентрация, моль-экв./дм <sup>3</sup> · 10 <sup>3</sup>		$h_0$	Доля соли ( $x_s$ )
	кислоты ( $C_{к-ты}$ )	соли ( $C_{соли}$ )		
1	1,53	0	0,485	0
2	1,30	0,23	0,435	0,149
3	1,12	0,41	0,388	0,268
4	0,85	0,68	0,333	0,443
5	0,61	0,918	0,277	0,601

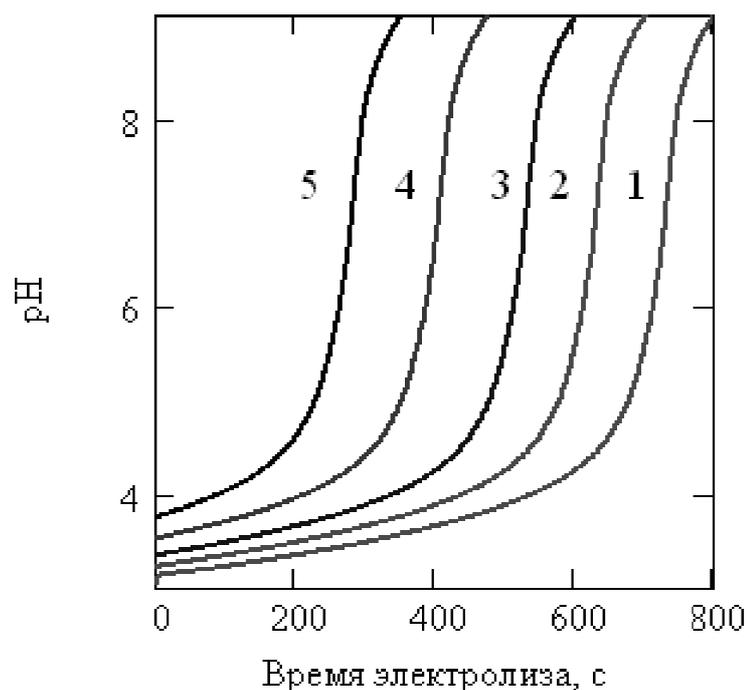


Рисунок 3.10 – Кривые титрования винной кислоты в смеси с ее солью. Концентрация смеси ( $C_{\text{к-ты}} + C_{\text{соли}}$ ) в ячейке постоянна, значения соотношений  $C_{\text{к-ты}} / C_{\text{соли}}$  приведены в таблице 3.5

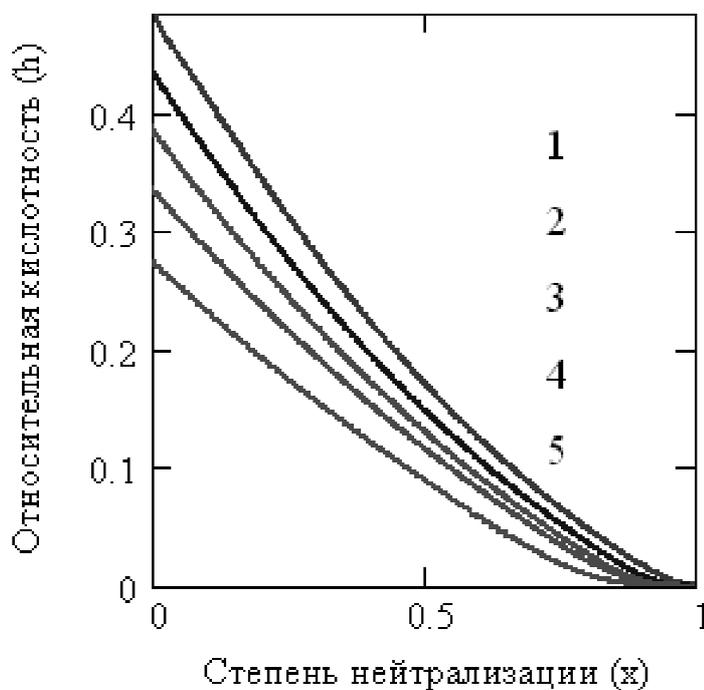


Рисунок 3.11 – Кривые титрования винной кислоты в смеси с ее солью в относительных координатах, построенные по данным рисунка 3.10

В таблице 3.5  $X_s$  – доля соли от общего содержания смеси винной кислоты и ее соли, а  $h_0$  – относительная кислотность смеси винной кислоты и ее соли до начала титрования.

Зависимость относительной кислотности смеси винной кислоты и ее соли до начала титрования ( $h_0$ ) от ( $X_s$ ) линейна (рис. 3.12) и описывается формулой (3.22):

$$h_0 = (0,490 \pm 0,005) - (0,348 \pm 0,002) \cdot X_s; R^2 = 0,9992 \quad (3.22)$$

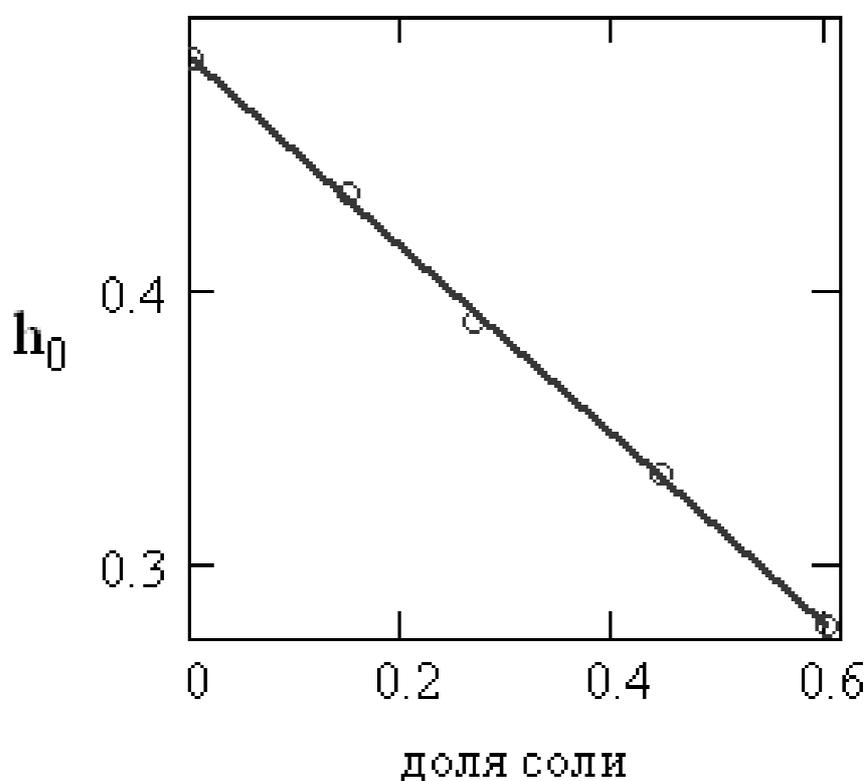


Рисунок 3.12 – Зависимость относительной кислотности смеси винной кислоты и ее соли до начала титрования ( $h_0$ ) от доли соли в смеси ( $X_s$ )

Путем сравнения данных анализа кривых титрования изученных образцов виноматериалов (рис. 3.8) с результатами, полученных методом электрофореза [264], установлено наличие необходимой корреляции по суммарному содержанию катионов, определённых двумя методами (рис.3.13).

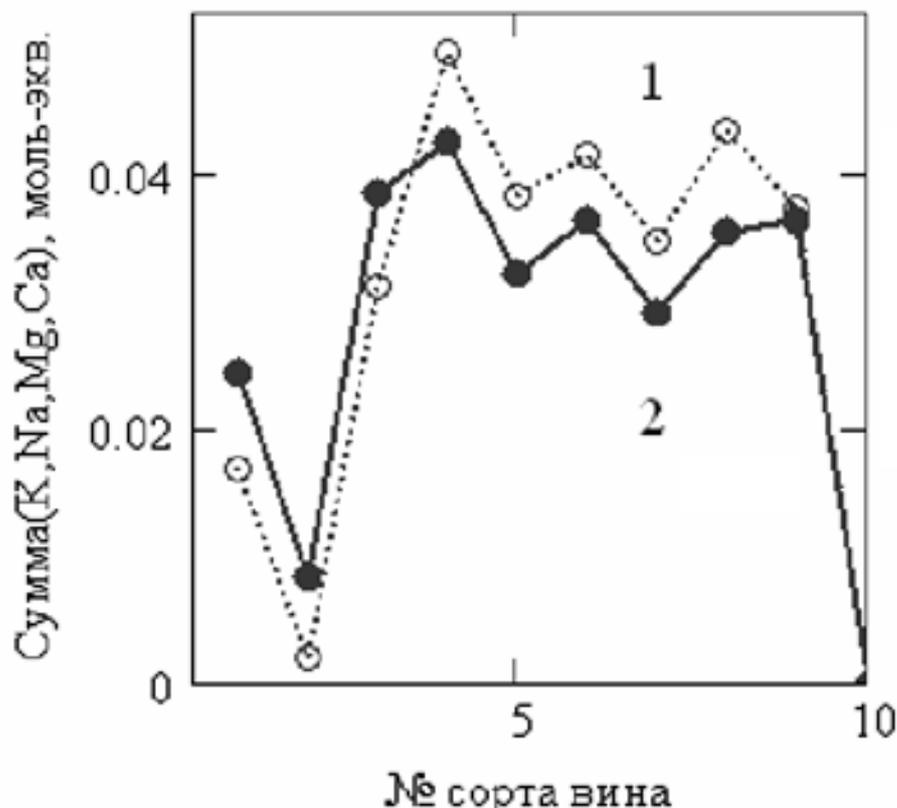


Рисунок 3.13 – Корреляция между суммами катионов щелочных и щелочноземельных металлов, найденных методом электрофореза [264], – 1 и по кривым титрования, по формуле (3.15) – 2

Статистическая обработка результатов сравнения содержания связанных кислот в виноматериалах, найденных в результате анализа кривых титрования по формуле (3.15), с данными, полученными методом электрофореза [263] (табл. 3.5), показала, что относительная ошибка определения содержания связанных кислот доходила до 20 %. Следовательно, кривые титрования проб винодельческой продукции связаны как с общим содержанием кислот, катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и другими факторами. Предположив, что это аминокислоты и компоненты фенольной природы виноматериалов, на основе результатов изучения влияния данных веществ стало возможным оценить общее содержание аминокислот, как в готовой продукции, так и виноматериалах (соках).

Оценка общего содержания свободных аминокислот проведена на том основании, что вид кривых титрования вин отличается от вида кривых титрования

растворов, как индивидуальных органических кислот, так и их смесей в щелочной области, т.е. после конца титрования зависимость рН от времени электролиза у образцов вин достигает плато при менее высоких значениях рН, чем у растворов кислот (рис. 3.14). Следует отметить, что добавка пролина, глицина, аланина и валина к растворам минеральной или винной кислот в соизмеримых количествах, хотя не вносит погрешность в результаты титрования последних, но протяженность области скачка титрования сокращается. Выбранный нами малый ток генерации основания не приводит к появлению второго скачка на кривой титрования, который можно было бы связать с титрованием аминокислот (рис. 3.15).

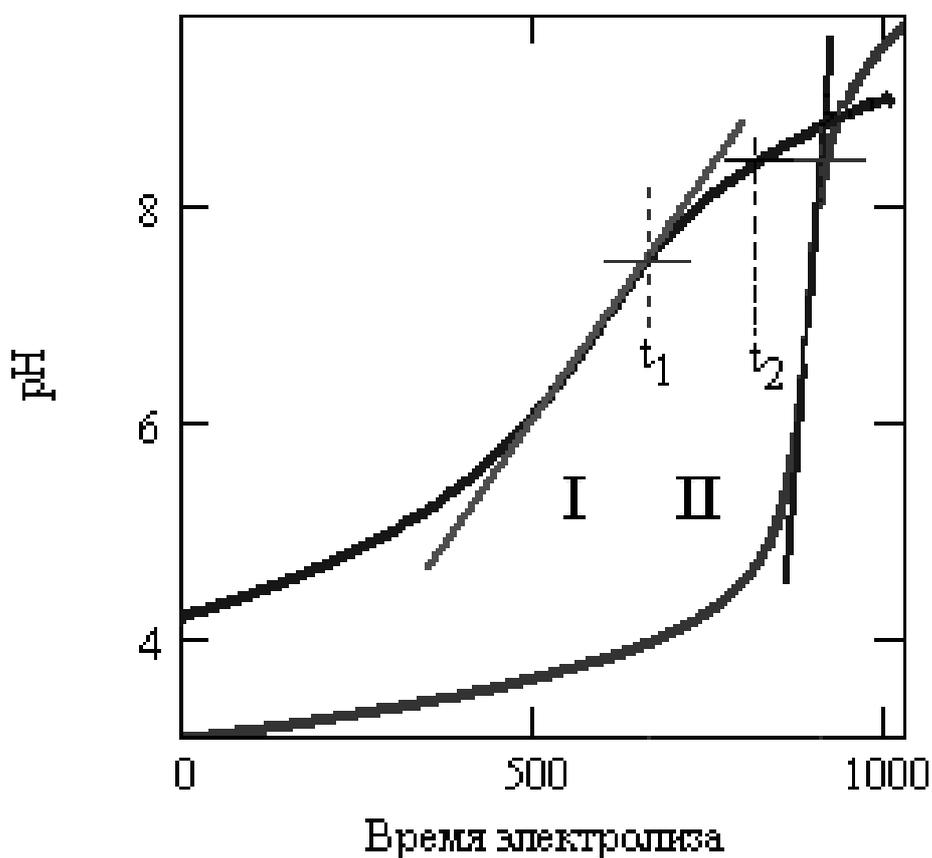


Рисунок 3.14 – Определение интервала времени между началом  $t_1$  и концом титрования  $t_2$  свободных аминокислот. I – винодельческий продукт; II – раствор винной кислоты

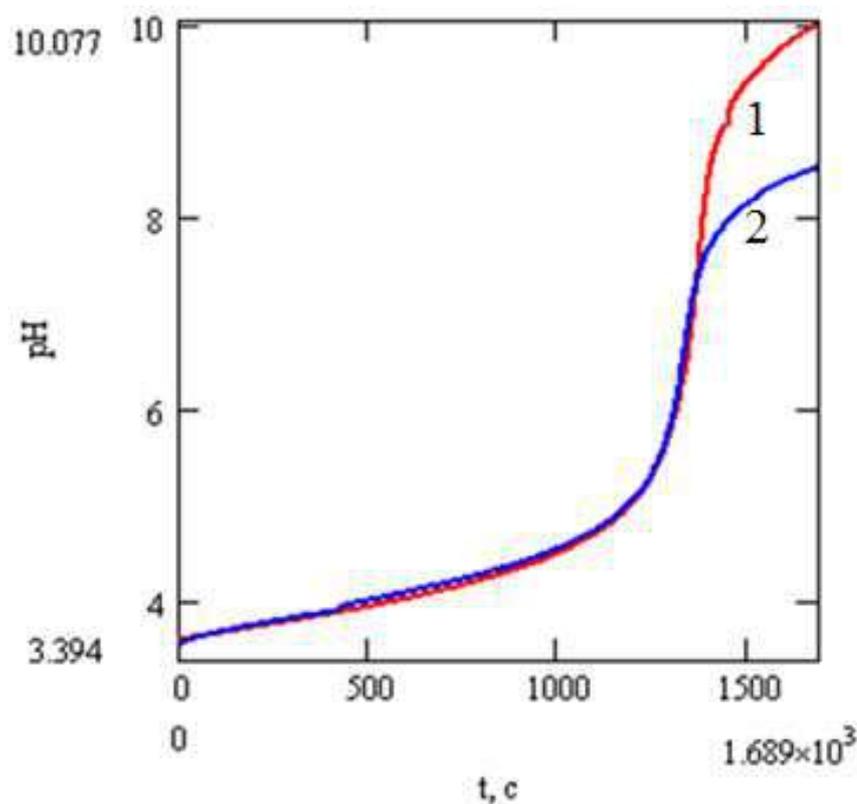


Рисунок 3.15 – Кривые титрования раствора винной кислоты,  
 $c$  (0,0001 моль/дм<sup>3</sup>):

1– кислота, 2– кислота с добавкой 0,02 г глицина

После окончания области скачка титрования проб вин, на кривых наблюдается плавное увеличение рН, которое происходит при менее высокой величине рН, чем при титровании чистой кислоты (рис. 3.14). Для количественной оценки суммарного содержания аминокислот на кривой титрования (I, рис. 3.14) пробы винодельческого продукта проводили касательную к точке перегиба. По точке отклонение кривой I вправо от касательной определяли время  $t_1$ , соответствующее началу титрования аминокислот. Подобным образом находили аналогичную точку на кривой II (рис. 3.14) – титрование винной кислоты. Из этой точки вели горизонтальную линию до момента ее пересечения с кривой титрования I пробы винодельческого продукта. Этой точке соответствует время  $t_2$ . Разность  $t_2 - t_1$  равна времени, затраченном на титрование суммы аминокислот.

Содержание свободных аминокислот в винодельческой продукции, моль-экв./дм<sup>3</sup>, определяли по формуле (3.23):

$$\square c = \frac{i \cdot (t_2 - t_1) \cdot 1000}{F \cdot v}, \quad (3.23)$$

где:  $\square c$  – суммарная концентрация свободных аминокислот;

$i$  – ток электролиза, мА;

$t_1$  – время начала титрования аминокислот, с;

$t_2$  – время окончания титрования аминокислот, с;

$F$  – число Фарадея, 96 500 кл;

$v$  – объем пробы продукта, взятого для титрования, см<sup>3</sup>.

Корреляция между суммарным содержанием аминокислот, найденная методом капиллярного электрофореза [265] и по нашей методике линейна, коэффициент регрессии  $R^2 = 0,925$ , наклон = 952 (рис. 3.16).

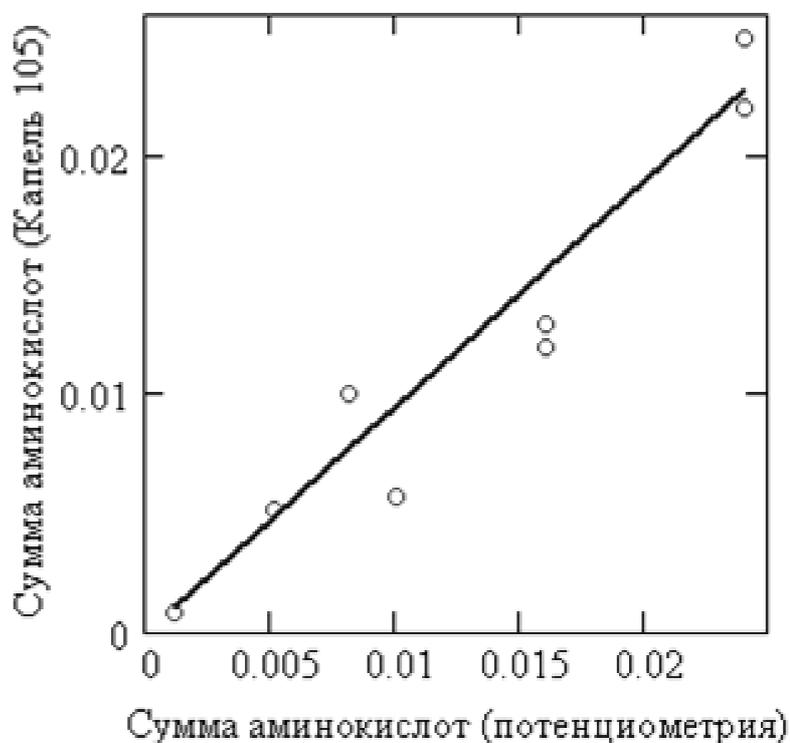


Рисунок 3.16 – Корреляция между суммарным содержанием аминокислот, найденная двумя методами.  $R^2 = 0,925$ . Наклон = 952

Кроме предложенных методов, для определения содержания катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в винодельческой продукции нами были применены ионоселективные электроды. Предварительными опытами было установлено, что максимальная чувствительность ионоселективных электродов обнаруживалась при разбавлении пробы винодельческой продукции в пятьдесят раз, поэтому определение концентрации катионов калия, кальция, магния и натрия проводили в пробе, разбавленной в пятьдесят раз, последовательно измеряя концентрацию катионов  $\text{K}^+$ -ионоселективным электродом,  $\text{Na}^+$ -ионоселективным электродом,  $\text{Mg}^{2+}$ -ионоселективным электродом,  $\text{Ca}^{2+}$ -ионоселективным электродом.

Показатели качества, полученные по разработанным нами методикам анализа кривых титрования, а также результаты определения концентрации катионов калия, кальция, магния и натрия с помощью ионоселективных электродов, были оценены путем сравнения с результатами определений, полученных по методикам с известными значениями показателя точности (табл. 3.6) в соответствии с рекомендациями [266]. Результаты оценки и сравнения данных определений показали высокую информативность и достоверность метода.

Таблица 3.6 – Результаты анализа, полученные по авторским методикам в сравнении с другими методами на примере винодельческой продукции, приготовленной из сорта винограда Мерло

Метод анализа	Показатели	Концентрация определяемого показателя в пробе винодельческой продукции, с, моль-экв./дм <sup>3</sup>			Методика
		виноградное сусло	столовый сухой молодой виноматериал	столовый сухой выдержанный виноматериал	
1	2	3	4	5	6

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6
электрофорез	сумма кислот ( $\Sigma A_{c_3}$ )	0,077	0,078	0,065	[263]
электрофорез	сумма катионов металлов ( $\Sigma K_{t_3}$ )	0,037	0,027	0,028	[264]
электрофорез	титруемая кислотность ( $\Sigma A_{c_3} - \Sigma K_{t_3}$ )	0,040	0,051	0,037	[263, 264]
анализ кривых титрования	титруемая кислотность ( $A_{c_T}$ )	0,037	0,053	0,042	авторская методика
анализ кривых титрования	сумма катионов металлов ( $\Sigma K_{t_T}$ )	0,041	0,027	0,024	авторская методика
анализ кривых титрования	сумма кислот ( $A_{c_T} + \Sigma K_{t_T}$ )	0,078	0,080	0,066	авторская методика
кислотно-основное титрование	титруемая кислотность ( $A_{\text{гост}}$ )	0,039	0,055	0,044	[142]

Окончание таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6
кислотно-основное титрование	сумма кислот ( $\Sigma A_{\text{ионн.обм.}}$ )	0,078	0,083	0,079	модифицированная [142]
кислотно-основное титрование	сумма катионов металлов ( $\Sigma Kt_{\text{ионн. обм.}}$ )	0,039	0,027	0,025	модифицированная [142]
ионоселективные электроды	сумма катионов металлов ( $\Sigma Kt_{\text{сел}}$ )	0,039	0,028	0,024	авторская методика
$S_r, \%$	$\Sigma Kt$	3,6	0,8	7,6	
Примечание: при применении методики [142] пробу предварительно пропускали через ионообменную колонку, заполненную катионитом марки КУ-2в <i>H</i> -форме, $\Sigma Kt_{\text{ионн. обм}}$ находили как разность: ( $\Sigma A_{\text{ионн.обм.}} - A_{\text{гост}}$ )					

Оценку сходимости результатов приведём на примере определения  $\Sigma Kt$ :

$$\Sigma Kt = (\Sigma Kt_3 + \Sigma Kt_T + \Sigma Kt_{\text{ионн. обм}} + \Sigma Kt_{\text{сел}})/n = (0,037 + 0,041 + 0,039 + 0,039)/4 = 0,039;$$

$$S_r = \{[(\Sigma Kt_3 - \Sigma Kt)^2 + (\Sigma Kt_T - \Sigma Kt)^2 + (\Sigma Kt_{\text{ионн. обм}} - \Sigma Kt)^2 + (\Sigma Kt_{\text{сел}} - \Sigma Kt)^2 / (n - 1)]^{1/2}\} / \Sigma Kt$$

Как видно из расчетных данных (табл. 3.6), расхождения результатов анализа, полученных по авторским методикам и методикам сравнения, достаточно небольшие.  $S_r, \%$  не превышает 7,6 %, что показывает достаточно

высокую информативность результатов математической обработки кривых титрования проб винодельческой продукции.

Результаты анализа других показателей качества, определенных по авторским методикам, также были сопоставлены с данными, полученными по методикам сравнения (табл. 3.7), и показали высокую информативность результатов математической обработки опытных данных.

Таким образом, на базе современного приборного парка и компьютерных технологий нами создана автоматическая установка для титрования проб винодельческой продукции с применением кулонометрически генерируемого основания, потенциометрической индикацией результатов измерений и математической обработкой кривых титрования.

Принципиально важными отличиями от классической потенциометрии и кулонометрии являются:

- анализирование сильно разбавленных проб продукции (согласно теоретическим положениям активность компонентов матрицы при концентрации  $c \leq 5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> стремится к единице, что практически полностью исключает их влияние друг на друга);
- постоянная высокая ионная сила фонового электролита (обеспечивает хорошую электропроводность раствора, быстрое выравнивание обменной энергии между ионами анализируемого вещества и генерирующими электродами, не приводит к изменению коэффициентов активности в процессе титрования);
- отсутствие разбавления исходной пробы титрантом;
- получение дискретных данных по зависимости рН раствора от времени титрования в цифровом формате.

Учитывая, что анализ кривой титрования пробы продукции с расчетом нескольких параметров проводится по усредненной кривой, полученной из нескольких параллельных определений в условиях повторяемости с оценкой приемлемости результатов, дополнительно создана трехзвенная электролитическая ячейка, позволяющая проводить одновременное титрование трех образцов, что значительно сокращает время анализа.

Таблица 3.7 – Показатели качества винодельческой продукции, определяемые по анализу кривой титрования и с помощью ионоселективных электродов, замещающие применение известных методик оценки

Определяемые показатели по авторским методикам	Методики сравнения	
	Методика	Принцип метода
1	2	3
содержание титруемых кислот	[142]	кислотно-основное титрование
общая кислотность	Модифицированная [142]. Пробу предварительно пропускали через ионообменную колонку, заполненную катионитом марки КУ-2 в <i>H</i> -форме	кислотно-основное титрование
сумма свободных аминокислот	[265]	капиллярный электрофорез
сумма катионов щелочных и щелочноземельных металлов	[264]	капиллярный электрофорез
катионы $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ с применением ионоселективных электродов	[264]	капиллярный электрофорез
зольность	[267]	гравиметрия
активная кислотность	[75]	потенциометрический метод
буферность	[75]	основан на измерении количества грамм-экв. основания, необходимого для смещения величины рН в 1 дм <sup>3</sup> вина на одну единицу

Предложенный нами подход к оценке качества винодельческой продукции, включает дополнительные расчетные методы обработки регистрируемых потенциометрических кривых титрования с кулонометрической генерацией основания, обладает высокой информативностью и позволяет получить интегральную информацию об объекте.

С помощью разработанных методов возможно оперативно и объективно определить массовую концентрацию общих и титруемых кислот в винодельческой продукции, суммарное содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовую концентрацию золы (зольность), буферность, активную кислотность, косвенно оценить содержание аминокислот, подтвердить качество продукции или выявить фальсификацию по значениям выбранных новых критериев качества, одновременная подделка которых невозможна.

Благодаря чему преимуществом данного подхода к оценке качества продукции является замена большого числа трудоемким анализов, каждый из которых позволяет определить только один показатель качества, что приводит к большим временным и материальным затратам, а также требует от оператора глубоких знаний сложных методов аналитического анализа.

Далее приведены результаты исследований, направленные на оценку степени влияния сортовых, природно-климатических и технологических факторов на качественный и количественный состав винодельческой продукции, с применением классических и разработанных нами методик.

### **3.2 Особенности качественного состава столовых сухих вин (виноматериалов) и вида кривых титрования от сорта винограда**

Решающим фактором, оказывающим фундаментальное значение на формирование качества урожая и качества продукции, является сорт винограда. Требования к сортам винограда базируются на влиянии сорта на сложение гармоничного вкуса и стабильности виноматериалов, на развитие сортовых особенностей аромата, составляющих ценные и основные органолептические качества готовой продукции. Безусловно, что сортовые особенности виноградного растения раскрываются в полной мере только под комплексным влиянием почвы, климата и также других факторов.

Природный почвенно-климатический потенциал Краснодарского края благоприятен для производства высокопродуктивных технических белых и красных сортов винограда разных сроков созревания. Однако в отдельные годы наблюдаются стрессовые климатические условия для винограда, связанные с резким перепадом температуры воздуха зимой, понижением отрицательной температуры до критического уровня, обилием осадков в вегетативный период растений, что может приводить к развитиям болезней винограда, вымерзанию насаждений. Поэтому представляет интерес изучения биологической специфичности перспективных сортов винограда, адаптированных к условиям Краснодарского края.

В экспериментах использовали виноградное сушло и столовые виноматериалы из винограда технических сортов, толерантных к филлоксере, произрастающих в коллекционных насаждениях ФГБНУ СКФНЦСВВ и ФГБОУ ВО КубГАУ, расположенных в Анапской зоне Краснодарского края: Каберне-Совиньон – контроль для красных сортов винограда, Каберне АЗОС (Филлоксероустойчивый Джемете × Каберне-Совиньон), Достойный (Филлоксероустойчивый Джемете × Мускат гамбургский), Красностоп АЗОС

(Филлоксероустойчивый Джемете × Красностоп анапский), Литдар (Хиндогны × Мускат гамбургский), Сацимлер (Саперави × Цимлянский черный), Гранатовый (Саперави × Каберне-Совиньон), Алиготе – контроль для белого сорта винограда и Анапский ранний (Серексия × Ркацители).

Из опытных сортов винограда готовили столовые сухие виноматериалы по общепринятым технологиям, красные – проведение брожения сусла на мезге с плавающей шапкой, белые – с соблюдением режимов для получения малоокисленных виноматериалов.

В сусле контролировали массовые концентрации сахаров и активную кислотность (рН). В столовых сухих виноматериалах определяли нормируемые показатели качества, согласно ГОСТ 32030, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, органические кислоты, свободные аминокислоты, ароматические компоненты, фенольный комплекс и снимали кривые титрования образцов виноматериалов по разработанной нами методике с последующей математической обработкой [250].

### **3.2.1 Варьирование содержания показателей, формирующих качество вина, в виноградном сусле и столовых сухих виноматериалах из различных сортов винограда**

На начальном этапе в виноградном сусле определили массовую концентрацию сахаров и рН, а виноматериалы проанализировали на соответствие показателям ГОСТ 32030. Результаты проведенных исследований показали, что концентрации нормируемых физико-химических показателей виноградного сусла и виноматериалов варьировали в достаточно широких пределах и значительно зависели от сорта исходного винограда (табл. 3.8 – 3.9, рис. 3.17 – 3.18). Столовые сухие виноматериалы были получены из исследуемых сортов винограда с массовой концентрацией сахаров от 17,0 г/100 см<sup>3</sup> (Литдар) до 24,9 г/100 см<sup>3</sup> (Красностоп АЗОС) и рН от 3,1 (Алиготе) до 4,2 (Красностоп АЗОС) (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Массовая концентрация сахаров и рН виноградного сула

Сорт винограда	М.к. сахаров, г/100 см <sup>3</sup>	рН	Сорт винограда	М.к. сахаров, г/100 см <sup>3</sup>	рН
Алиготе, контроль	18,8	3,1	Сацимлер	21,1	3,8
Анапский ранний	17,1	3,2	Литдар	17,0	3,5
Каберне- Совиньон, контроль	19,1	3,6	Каберне АЗОС	22,5	3,7
Красностоп АЗОС	24,9	4,2	Гранатовый	22,5	3,7
Достойный	22,0	3,6			

Одним из главных показателей качества готового вина является его спиртуозность. Высокая объемная доля спирта может придавать виноматериалам микробиологическую стабильность и улучшать органолептическое восприятие.

Современные производители для качественных вин стараются получать виноматериалы с достаточно высоким содержанием спирта 12 – 13% об., что достигается использованием сортов винограда с оптимальным сахаронакоплением. Высокая спиртуозность была у виноматериалов, приготовленных из сортов винограда Красностоп АЗОС (13,6 % об.), Гранатовый (12,2 % об.), Каберне АЗОС (12,1 % об.), Достойный (12 % об., ) и Сацимлер (12,2 % об.).

К проблемам качественного виноделия относится высокая кислотность готовой продукции, которая оказывает отрицательное влияние на органолептические показатели вин. Содержание титруемых кислот в виноматериалах, в основном, было повышенным 5,8 – 7,8 г/дм<sup>3</sup> (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Физико-химические показатели столовых виноматериалов

Сорт винограда	Спирт, % <sub>об</sub>	Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>			Диоксид серы, мг/дм <sup>3</sup>
		сахаров	титр. кислот	привед. экстракта	
Алиготе, контроль для белых	10,8	1,8	7,5	19,2	190
Анапский ранний	9,6	1,7	6,9	17,8	180
Каберне-Совиньон, контроль для красных	11,2	2,1	7,4	23,5	140
Достойный	12,0	1,9	7,8	26,0	110
Гранатовый	12,2	2,0	7,8	28,5	100
Литдар	10,0	2,5	7,2	21,4	100
Красностоп АЗОС	13,6	1,9	6,2	25,8	90
Каберне АЗОС	12,1	2,1	5,8	23,2	160
Сацимлер	12,2	2,2	7,4	25,8	90

Приведенный экстракт вин преимущественно обусловлен содержанием органических кислот, многоатомных нелетучих спиртов, а также фенольными соединениями. Массовая концентрация приведенного экстракта в мировой практике строго нормирована и является одним из показателей, характеризующим кондиционность вин. В исследованных виноматериалах массовые концентрации приведенного экстракта значительно отличались, их высокие значения найдены в

виноматериалах, приготовленных из сортов винограда Достойный, Сацимлер, Красностоп АЗОС, (25,8 г/дм<sup>3</sup>). Максимальную концентрацию приведенного экстракта имел виноматериал из сорта винограда Гранатовый (28,5 г/дм<sup>3</sup>). Данные виноматериалы были высоко оценены дегустационной комиссией и отличились полным, округлым, экстрактивным вкусом, что подтверждает благотворное влияние экстракта на гармонию вкуса вина.

На рисунке 3.17 приведено содержание органических кислот опытных виноматериалов.

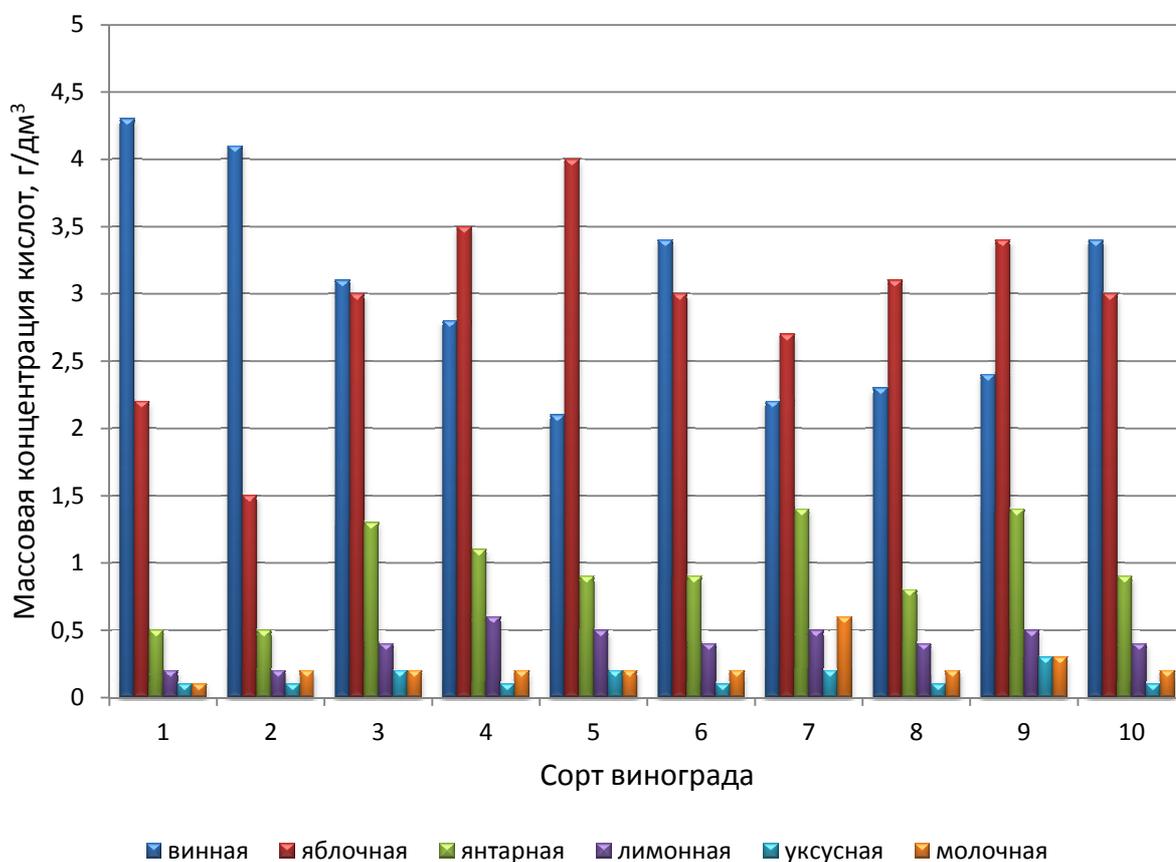


Рисунок 3.17 – Влияние сортовых особенностей винограда на содержание органических кислот в столовых виноматериалах, где: 1 – Алиготе (контроль для белых сортов), 2 – Анапский ранний, 3 – Каберне-Совиньон (контроль для красных сортов), 4 – Достойный, 5 – Гранатовый, 6 – Литдар, 7 – Красностоп АЗОС, 8 – Каберне АЗОС, 9 – Сацимлер, 10 – Литдар/Красностоп АЗОС (70/30)

У большинства изученных виноматериалов, а именно, приготовленных из сортов винограда Достойный, Сацимлер, Каберне АЗОС, Красностоп АЗОС и Гранатовый, массовая концентрация яблочной кислоты превалировала над содержанием винной кислоты и имела высокие значения.

Для повышения достоверности оценки качества винодельческой продукции ряд авторов рекомендует определять концентрацию основных ее катионов ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $Mg^{2+}$ ), как их абсолютное содержание, так и соотношения катионов [95, 116, 268].

Исследуемые в работе образцы виноматериалов были проанализированы на содержание в них катионов щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 3.17).

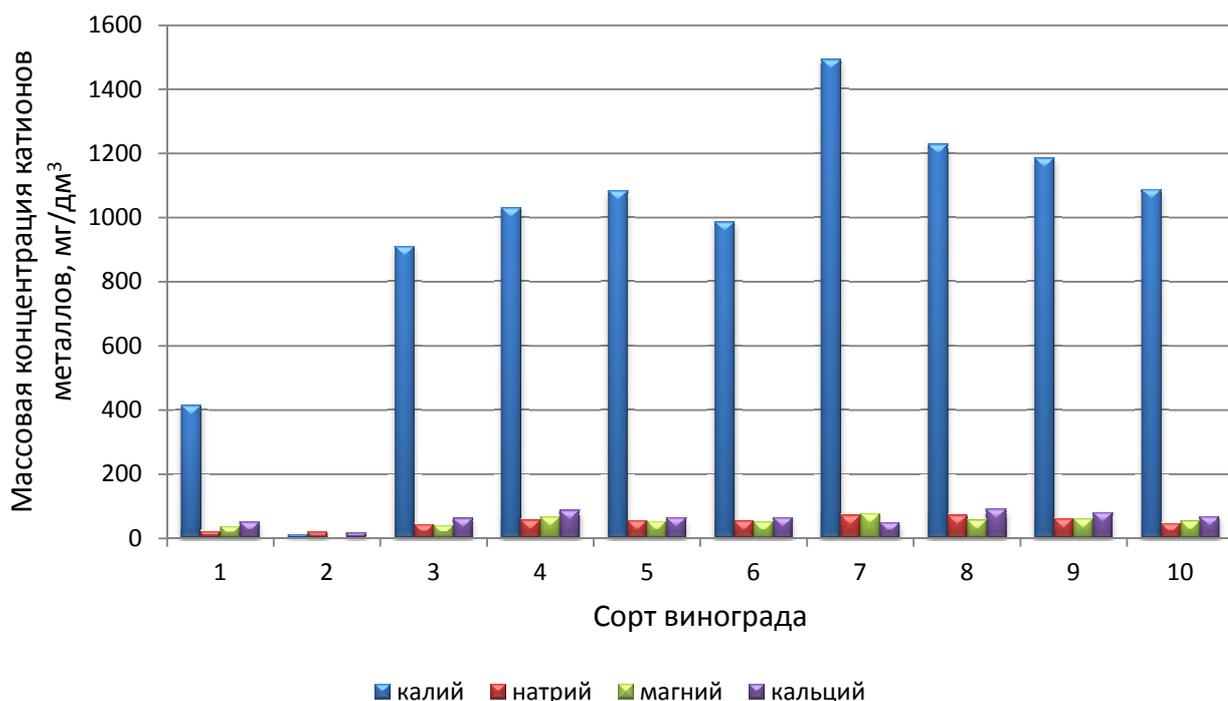


Рисунок 3.18 – Влияние сортовых особенностей винограда

на содержание катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в столовых виноматериалах, где 1 – Алиготе (контроль для белых сортов), 2 – Анапский ранний, 3 – Каберне-Совиньон (контроль для красных сортов), 4 – Достойный, 5 – Гранатовый, 6 – Литдар, 7 – Красностоп АЗОС, 8 – Каберне АЗОС, 9 – Сацимлер, 10 – Литдар/Красностоп АЗОС (70/30)

Как видно из данных рис. 3.18 массовые концентрации катионов щелочных и щелочноземельных металлов варьируют в широких диапазонах в зависимости от сорта винограда, и, например, в виноматериалах Каберне АЗОС, Сацимлер и Достойный сумма катионов  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  такова, что может привести к образованию винного камня и его выпадения в осадок.

Фенольные вещества, входящие в состав виноматериалов, представляют собой мономеры, олигомеры и полимеры. Они усиливают роль других компонентов в сложении аромата, влияют на вкусовую гармонию вин, а также обуславливают их окраску.

Содержание фенольных соединений в изученных красных виноматериалах было достаточно высоким. Максимальная сумма фенольных веществ была обнаружена в виноматериале, приготовленном из сорта винограда Красностоп АЗОС  $\approx 4300$  мг/дм<sup>3</sup>. Минимум фенольных веществ был найден в виноматериалах, полученных из сортов винограда Литдар и Каберне-Совиньон (1710 и 1790 мг/дм<sup>3</sup>). Колебания фенольных веществ в виноматериалах других сортов винограда лежали от 2600 до 3200 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3.19).

Окраску красным винам придают антоцианы, поэтому в процессе получения красных виноматериалов необходимо максимально извлечь из кожицы ягод антоцианов и сохранить их количество, так как в выдержки вин их содержание снижается из-за процессов окисления, конденсации, полимеризации, осаждения, а также после оклейки. Высокое накопление антоцианов было в виноматериалах, приготовленных из сортов винограда Красностоп АЗОС (1100 мг/дм<sup>3</sup>) и Достойный (1400 мг/дм<sup>3</sup>) (рис. 3.19).

В виноградном вине кроме вышеописанных компонентов содержится ряд веществ фенольной природы, это: флавонолы (катехин, эпикатехин, кверцетин, мирицетин), фенольные кислоты (кумаровая, галловая, кофейная), мономерные антоцианины (в большей концентрации гликозид мальвидина, в меньшей –

гликозиды цианидина, дельфинидина), резвератрол и др., многие из которых также могут быть информативны для оценки качества винодельческой продукции.

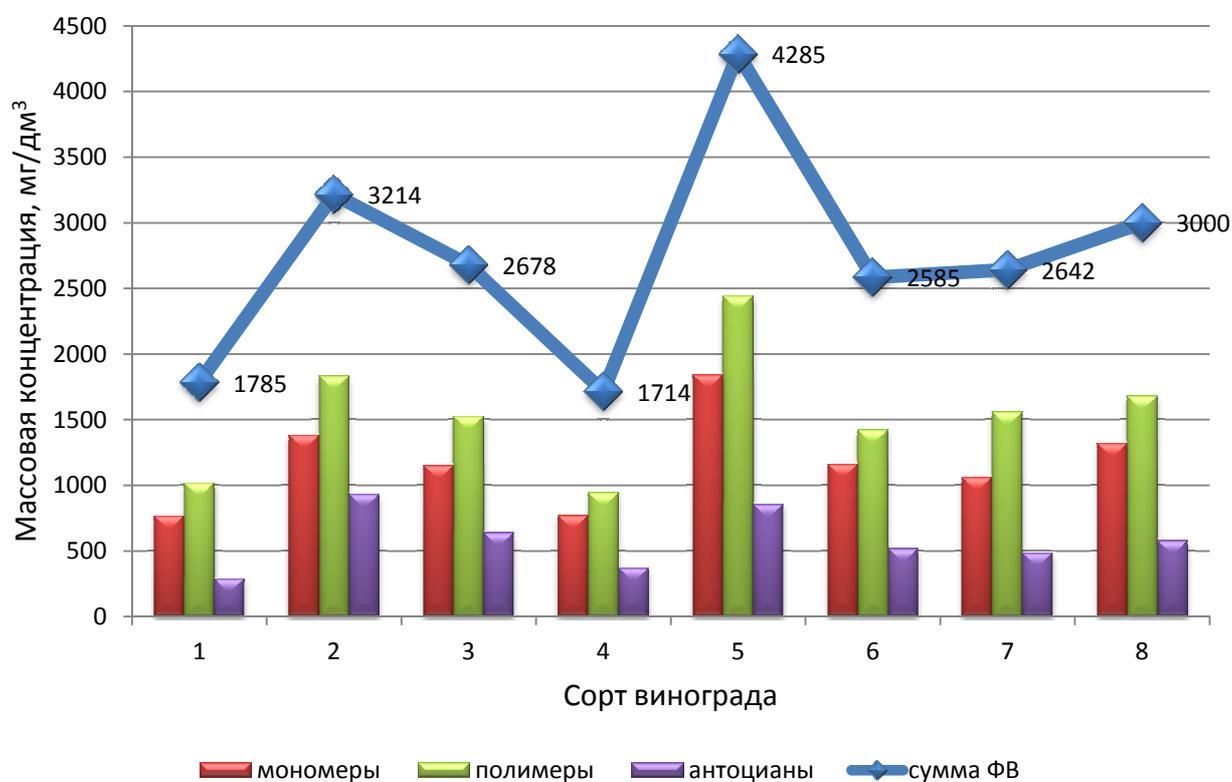


Рисунок 3.19 – Влияние сортовых особенностей винограда на содержание фенольных веществ в столовых виноматериалах, где 1 – Каберне Совиньон (контроль для красных сортов), 2 – Достойный, 3 – Гранатовый, 4 – Литдар, 5 – Красностоп АЗОС, 6 – Каберне АЗОС, 7 – Сацимлер, 8 – Литдар/Красностоп АЗОС (70/30)

На рисунке 3.20 приведены массовые концентрации веществ, обладающих биологической ценностью, и содержание мальвидин-3,5-дигликозида, найденные в столовых виноматериалах. По суммарному содержанию определенных компонентов выделился виноматериал из сорта винограда Красностоп АЗОС (150 мг/дм<sup>3</sup>). Наименьшая сумма веществ, обладающих биологической ценностью, была в виноматериалах Анапский ранний (14,6 мг/дм<sup>3</sup>), Алиготе (15,0 мг/дм<sup>3</sup>) и Каберне-Совиньон (39,2 мг/дм<sup>3</sup>). Максимальная концентрация

мальвидин-3,5-дигликозида была найдена в виноматериале, приготовленном из сорта винограда Достойный (24,5 мг/дм<sup>3</sup>). Ресвератрол был обнаружен только в виноматериалах из сортов винограда Алиготе (1,3 мг/дм<sup>3</sup>), Каберне-Совиньон (2,0 мг/дм<sup>3</sup>) и в Достойный (1,1 мг/дм<sup>3</sup>) (рис. 3.20). Максимальная концентрация аскорбиновой кислоты оказалась в виноматериале, приготовленном из винограда сорта Гранатовый (20,3 мг/дм<sup>3</sup>). Это в пять раз выше, чем в контроле Каберне-Совиньон. Содержание аскорбиновой кислоты в белых виноматериалах было существенно ниже: 2,5 мг/дм<sup>3</sup> – в виноматериале, приготовленном из винограда сорта Алиготе, 2,9 мг/дм<sup>3</sup> – в виноматериале Анапский ранний. Никотиновая кислота в наибольшей концентрации присутствовала в образце Красностоп АЗОС – 31 мг/дм<sup>3</sup>, ее содержание в остальных красных виноматериалах варьировало в пределах от 2 до 10 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание никотиновой кислоты виноматериале Алиготе было 3 мг/дм<sup>3</sup>, а в Анапском раннем 2 мг/дм<sup>3</sup>.

В виноделии аминокислоты оказывают прямое или косвенное влияние на вкус, аромат и цвет вина. В столовых виноматериалах было идентифицировано четырнадцать свободных аминокислот (табл. 3.10), в том числе незаменимых: валин, лейцин, β-фенилаланин, метионин, треонин, триптофан. Максимальное содержание из всех идентифицированных аминокислот было пролина (62 – 2560 мг/дм<sup>3</sup>). Повышенные массовые концентрации аминокислоты треонин, способной провоцировать появление сероводородного тона, были определены в виноматериалах, приготовленных из винограда Достойный, Гранатовый, Каберне АЗОС и Сацимлер, следовательно, в этих образцах не исключен риск образования сероводородного тона в готовых винах. По сумме аминокислот выделились образцы виноматериалов, приготовленных из сортов винограда Сацимлер (3000 мг/дм<sup>3</sup>) и Каберне АЗОС (2600 мг/дм<sup>3</sup>) (табл. 3.10), что возможно обусловлено именно особенностями сорта, а также природноклиматическими условиями.

Для оценки качества винодельческой продукции важен хроматографический анализ ароматических соединений. В результате анализа летучих компонентов исследуемых виноматериалов были обнаружены алифатические спирты ( $C_3$  и более), называемые высшими спиртами. Пропиловый спирт определен в концентрациях от 8 до 37 мг/дм<sup>3</sup>, бутиловый – от 0,4 до 1,4 мг/дм<sup>3</sup>, изобутиловый – от 15 до 47 мг/дм<sup>3</sup>, изоамиловый спирт – от 123 до 320 мг/дм<sup>3</sup>, амиловый – от 0,4 до 2,6 мг/дм<sup>3</sup> и гексиловый – от 0,6 до 4,2 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 3.11).

Основное содержание высших спиртов появляется при брожении (90 %). Главными их представителями в винах являются изобутиловый и изоамиловый, содержание которых более 500 мг/дм<sup>3</sup> будет существенно превышать пороговую концентрацию (от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup> для алифатических спиртов  $C_4 - C_{10}$ ), и придавать грубый тон сивушного масла виноматериалам. В изученных виноматериалах сумма этих высших спиртов достигала 350 мг/дм<sup>3</sup>, в таких концентрациях спирты усилят полноту аромата.

Ароматические спирты в виноматериалах были идентифицированы в незначительных концентрациях. Основным представителем ароматических спиртов был фенилэтиловый спирт, обладающий интенсивным ароматом чайной розы и придающий в пороговых концентрациях благородные мягкие оттенки аромату вина. Его концентрация в изученных виноматериалах варьировала от 47 мг/дм<sup>3</sup> (виноматериал, приготовленный из винограда сорта Сацимлер) до 17 мг/дм<sup>3</sup> (Алиготе).

Из сложных эфиров, способных придать вину неповторимые разнообразные сложные оттенки аромата и образующихся в вине преимущественно в ходе реакции этерификации, в наибольших концентрациях были идентифицированы метилацетат (1 – 59 мг/дм<sup>3</sup>) и этилацетат (16 – 91 мг/дм<sup>3</sup>). Также в виноматериалах были обнаружены: этиловый эфир бутановой кислоты – до 6,5 мг/дм<sup>3</sup>, этиловый эфир валериановой кислоты – до 0,9 мг/дм<sup>3</sup>, метиловый эфир

каприловой кислоты – до 1,9 мг/дм<sup>3</sup>, этиловый эфир каприловой кислоты – до 1,3 мг/дм<sup>3</sup>, этиловый эфир уксусной кислоты – до 0,3 мг/дм<sup>3</sup> и др. Причем суммарная концентрация сложных эфиров была от 20,2 мг/дм<sup>3</sup> (Анапский ранний) до 99,9 мг/дм<sup>3</sup> (Литдар).

В результате органолептической оценки опытных виноматериалов высоко были оценены следующие образцы столовых сухих красных виноматериалов – купаж: 70% Литдар и 30% Красностоп АЗОС (8,0 балла), Гранатовый (7,9 балла), Красностоп АЗОС (7,8 балла) и Сацимлер (7,8 балла). Данные образцы отличались интенсивной темно-рубиновой окраской, сложным, развитым ароматом с тонами красных ягод, фруктовыми оттенками и полным, гармоничным вкусом.

Таким образом, каждый сорт винограда отличается компонентным составом. По совокупности данных содержания в столовых виноматериалах массовой концентрации сахаров, титруемых кислот, органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, антоцианов и другие фенольных веществ, свободных аминокислот, ароматических соединений возможно объективно оценить качество готовой продукции, полученной из различных сортов винограда. Однако воспроизведение данных методов невозможно широким кругом специалистов и не подходит для рутинных анализов, так как требует наличие разного оборудования, специальных условий для его обслуживания, высококвалифицированного персонала, больших временных и материальных затрат. Кроме того, воспроизведение такого комплекса методик предполагает только проведение испытаний в аналитических лабораториях и недоступно для развивающихся крестьянско-фермерских хозяйств и малых винодельческих предприятий, что сдерживает развитие конкурентоспособного отечественного виноделия.

Следовательно, разработка эффективных методов, позволяющих оперативно оценить широкий спектр показателей винодельческой продукции и сырья для ее производства, является актуальным.

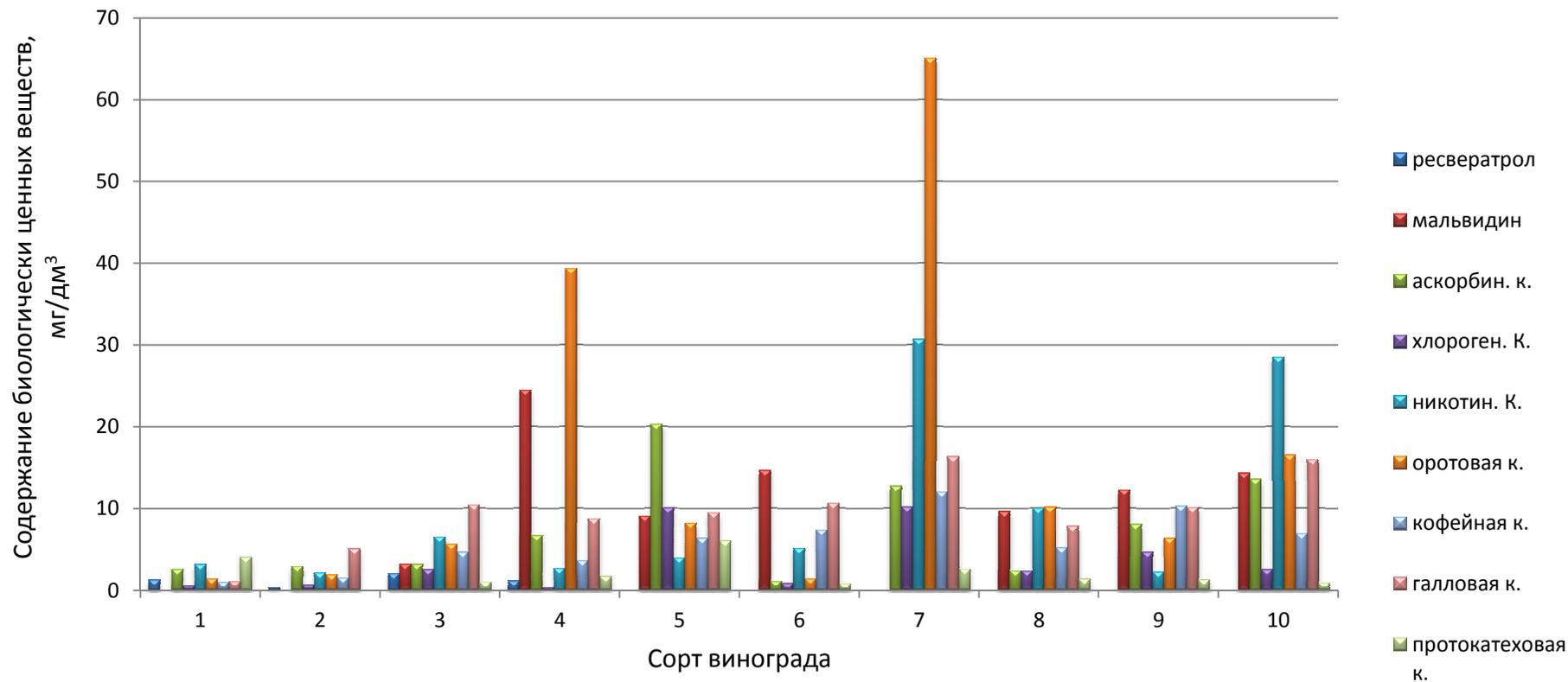


Рисунок 3.20 – Влияние сортовых особенностей винограда на содержание веществ, обладающих биологической ценностью в столовых виноматериалах, где 1 – Алиготе (контроль для белых сортов), 2 – Анапский ранний, 3 – Каберне-Совиньон (контроль для красных сортов), 4 – Достойный, 5 – Гранатовый, 6 – Литдар, 7 – Красностоп АЗОС, 8 – Каберне АЗОС, 9 – Сацимлер, 10 – купаж: 70% Литдар и 30% Красностоп АЗОС

Таблица 3.10 – Влияние сортовых особенностей винограда на содержание свободных аминокислот в столовых виноматериалах

Сорт винограда	Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>														
	аргинин	тирозин	фенилаланин	гистидин	лизин	лейцин	метионин	валин	пролин	треонин	триптофан	серин	аланин	глицин	сумма аминокислот
Алиготе	91	0	4	16	0	4	30	27	443	48	11	9	8	0	691
Анапский ранний	0	0	9	0	0	0	0	0	62	2	3	0	9	3	88
Каберне-Совиньон	32	0	4	9	0	2	25	7	1054	81	12	10	5	3	1240
Достойный	36	0	3	5	0	5	68	4	1210	102	14	13	7	4	1470
Гранатовый	61	0	5	37	0	28	83	152	1456	202	15	12	9	0	2060
Литдар	38	0	4	10	2	2	24	2	553	57	5	3	1	3	704
Красноstop АЗОС	42	14	10	22	5	9	38	3	1255	78	17	17	9	5	1524
Каберне АЗОС	50	0	3	25	0	4	89	4	2240	146	14	14	7	4	2600
Сацимлер	52	42	10	19	0	3	57	41	2560	179	17	13	7	0	3000
Литдар/Красноstop АЗОС (70/30)	68	0	7	24	0	3	30	41	836	95	13	12	5	0	1134
Примечание – за «0» условно принято значение «менее нижней границы определения»															

Таблица 3.11 – Влияние сортовых особенностей винограда на ароматические вещества в столовых виноматериалах

Показатель, мг/дм <sup>3</sup>	Сорт винограда									
	Алиготе	Анапский ранний	Каберне- Совиньон	Достойный	Гранатовый	Литдар	Красностоп АЗОС	Каберне АЗОС	Сацмлер	Литдар/ Красностоп АЗОС (70/30)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ацетальдегид	6,8	37,0	30,0	5,7	15,5	39,2	8,2	3,2	21,9	12,4
метилацеталь	0,3	14,0	14,2	1,1	10,4	5,6	4,2	3,5	3,6	8,7
диацетил	0	0	3,2	3,1	6,2	3,6	5,4	0	5,1	4,4
лимонен	0	0	0	0,1	0	2,3	0	0	0	0
ацетоин	0	2,3	5,1	5,6	4,1	2,6	6,1	6,1	6,8	3,1
фурфурол	0	1,3	1,5	0,4	1,1	24,6	0,9	1,7	2,2	1,8
2,3- бутиленгликоль	21,3	237,6	41,0	40,2	41,2	1,9	85,5	21,4	82,3	40,6
этилформиат	5,0	0,1	0,2	0,7	0,3	0,4	0,1	0	0,5	0,3
метилацетат	59,0	1,0	1,5	10,2	2,1	4,2	2,3	1	3,1	4,5
этилацетат	21,6	16,2	23,9	36,5	27,5	91,3	42,6	24,8	32,0	21,1
этилбутират	3,4	1,7	4,2	6,5	3,0	1,6	5,1	4,2	1,6	3,0

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4		5	6	8	9	10	11
этилвалериат	0,9	0,7	0,3	0,7	0,6	0,1	0,2	0	0,4	0,2
метилкаприлат	1,5	0,4	0,3	1,2	0,6	1,9	0,2	0	0,3	0,4
этилкаприлат	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
метилкапринат	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
изоамилацетат	0	0	0	0	0	0	0	0,42	0	0
этиллактат	0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1
<b>сумма сложных эфиров</b>	<b>92,7</b>	<b>22,2</b>	<b>30,4</b>	<b>55,9</b>	<b>34,0</b>	<b>99,5</b>	<b>50,6</b>	<b>29,7</b>	<b>37,9</b>	<b>29,6</b>
этилацеталь	1,7	0,3	0,5	0,4	0,2	8,4	0,5	0,3	0,2	0,8
метанол	44,4	39,3	55,7	57,9	67,6	7,6	136,9	65,0	166,4	162,5
2-пропанол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-пропанол	12,0	15,1	19,3	28,5	26,9	8,7	36,7	30,9	31,4	24,8
изобутанол	15,2	21,4	28,2	23,8	28,4	27,2	30,2	19,7	46,9	26,5
бутанол	0,4	0,4	0,7	0,8	0,8	0,4	1,4	0,6	1,1	0,9
изоамиловый спирт	122,9	195,3	218,5	170,0	228,2	194,5	194,3	132,6	319,8	183,8
амилол	1,9	1,0	0,5	1,3	0,5	2,6	0,4	0	0,5	0,6

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4		5	6	8	9	10	11
гексанол	1,4	2,20	2,8	2,2	2,1	2,2	3,2	0,6	4,2	2,3
пропионовая к.	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0,3	0,3	0,1
изомасляная к.	0,2	0,57	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,8	0,3
масляная к.	0,4	0,35	0,5	0,4	0,7	0,3	0,4	1,4	0,7	2,0
изовалериановая к.	0,4	0,50	0,2	0,4	0,3	1,1	1,0	0,3	0,4	0,3
валериановая к.	0	0,76	0,3	0,7	0,4	0,4	0,5	0,2	1,1	0,6
каприловая к.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,6
каприновый альдегид	15,9	22,3	12,07	7,8	9,5	12,3	10,5	12,7	9,5	8,2
фенилэтанол	16,5	41,0	31,46	18,9	26,0	47,0	27,5	31,7	27,4	22,0
Примечание – за «0» условно принято значение «менее нижней границы определения»										

### 3.2.2 Изменение формы кривых титрования проб столовых вин в зависимости от сорта винограда

Анализ кривых титрования проб столовых виноматериалов, приготовленных из изученных сортов винограда, показал, что кривые титрования проб виноматериалов отличаются между собой как по начальному значению рН, так и по времени титрования и конечному значению рН (рис. 3.21).

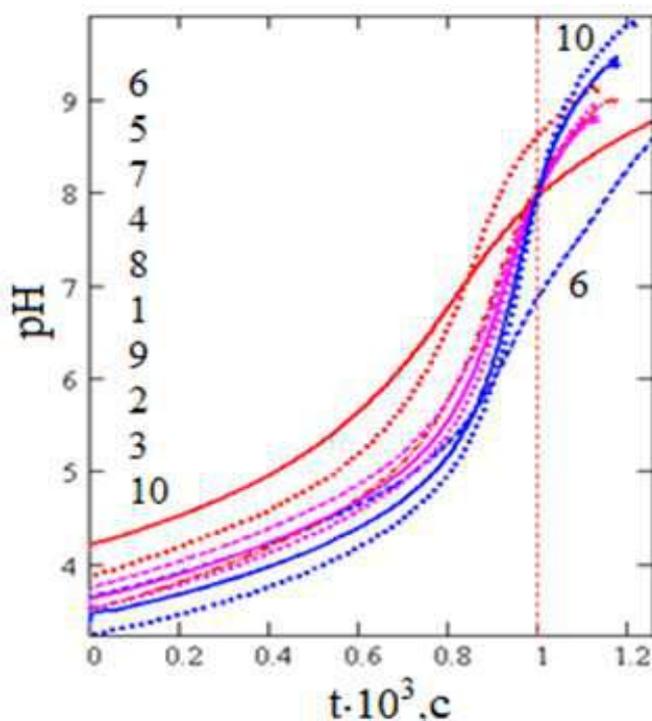


Рис. 3.21 – Кривые титрования проб столовых виноматериалов в координатах рН –  $t$

Следует отметить резкое отличие кривой титрования образца виноматериала Красностоп АЗОС. Кривая имеет нечетко выраженную форму, и скачок титрования оканчивается в более кислой области рН 7, что связано с высоким содержанием фенольных веществ, в том числе антоцианов (показано далее).

Так как проба каждого виноматериала титруется за разное время, то вид их кривых титрования, трудно сравнивать между собой. Поэтому строили графики в

преобразованных координатах (рис. 3.22): координату времени, пошедшего на титрование пробы ( $t$ ) заменили степенью нейтрализации ( $x$ ), которую определяли по формулам (3.24, 3.25):

$$\text{степень нейтрализации } x = t / t_k \text{ или} \quad (3.24)$$

$$\text{степень нейтрализации } x = t / t_{\text{эсм}} \quad (3.25)$$

где  $t$  – дискретное время электролиза;

$t_k$  – общее время электролиза, потраченное на титрование до точки эквивалентности, рассчитанное по формуле (3.5);

$t_{\text{эсм}}$  – время электролиза до точки эквивалентности, найденное при рН 7.

Величины рН преобразовывали к безразмерным значениям ( $h$ ) (отношение текущего числа молей ионов гидроксония к числу всех титруемых моль-эквивалентов гидроксония, входящих в сумму титруемых кислот, содержащихся в кулонометрической ячейке), определяемым по формуле (3.26):

$$h = \frac{10^{-\text{pH}}}{1000c}, \quad (3.26)$$

где  $c$  – содержание титруемых кислот в ячейке ( $\frac{\text{моль} \cdot \text{экв.}}{\text{дм}^3}$ ); найденное по формуле (3.6).

Как видно из рисунка 3.22, данные координаты позволили построить кривые титрования, максимально отличающиеся друг от друга в зависимости от сорта винограда. Кроме того, из рисунка 3.22(б) видно, что величина  $h$  при нулевой степени нейтрализации ( $h_0$ ) для каждого виноматериала различна.  $h_0$  показывает значение концентрации ионов водорода в ячейке до начала титрования и характеризует, так называемую, активную кислотность, точнее ее относительное значение. Таким образом, сравнение формы и вида кривых титрования проб вин (виноматериалов) можно применить для идентификации и

выявления особенностей, характерных определенному сорту винограда, из которого было приготовлено вино (виноматериал).

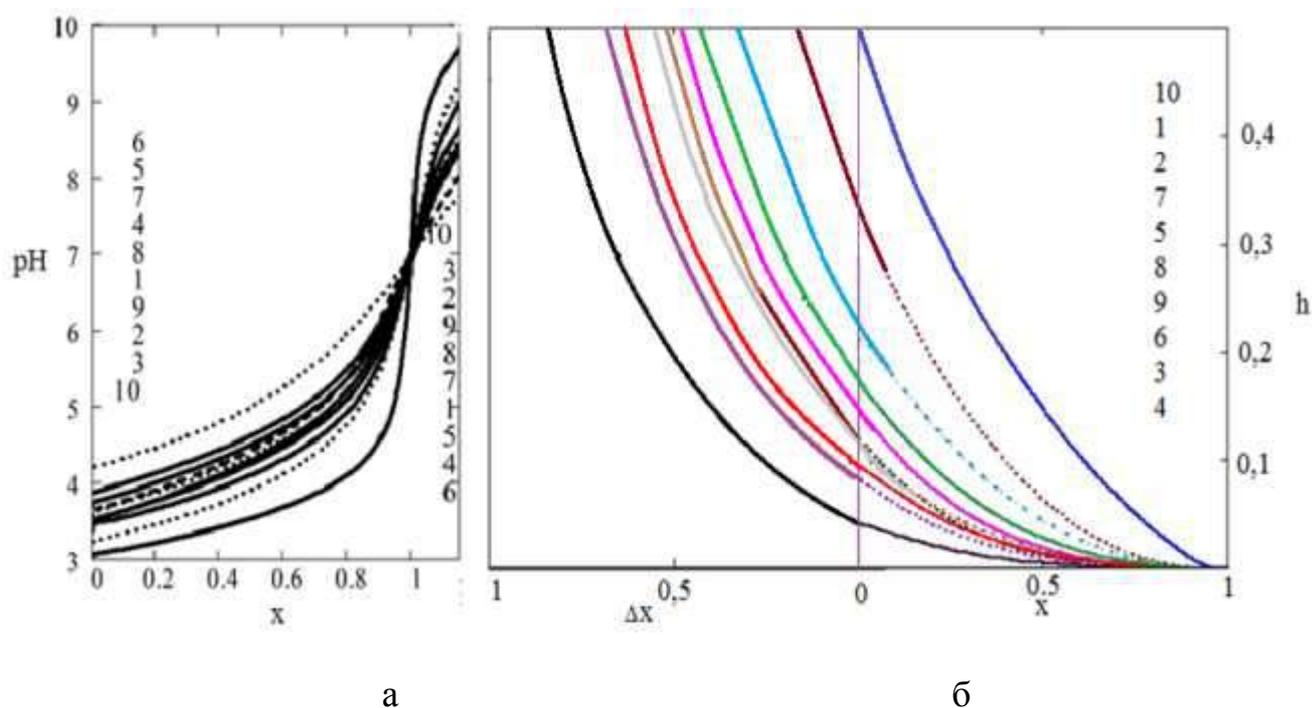


Рис. 3.22 – Кривые титрования столовых виноматериалов в координатах:  
а – рН – степень нейтрализации ( $x$ ); б –  $h$  – степень нейтрализации ( $x$ )

В результате проведенных исследований установлено, что виноматериалы, полученные из разных сортов винограда (Приложение Б), выращенного в одинаковых природно-климатических условиях, без учета системы ведения куста, имеют характерные особенности, информацию о которых можно получить исследованием вида кривых потенциметрического титрования кулонометрически генерированным основанием. Следовательно, вид кривой титрования образца вина (виноматериала) является своеобразным паспортом продукции.

Представленные результаты исследований позволили сделать принципиальный и однозначный вывод о возможности применения и развитие предложенных нами методов в оценке качества виноматериала

### **3.3 Влияние места произрастания винограда на критерии качества вин**

Известно, что особенности климата и состава почвы оказывают значительное влияние на качество производимого вина. А.М. Негруль [269] считает, что элементы климата преимущественно оказывают влияние на сахаристость и кислотность винограда, а особенности почвы определяют поступление в виноградное растение элементов и микроэлементов в соотношении, которое обуславливает такие свойства вин, как полнота вкуса и аромат.

В Краснодарском крае – ведущем регионе промышленного виноградарства Российской Федерации почвенно-климатические условия послужили основанием для выделения пяти зон экологического оптимума для производства винограда: Анапо-Таманская (Анапская и Таманская подзоны), Черноморская, Центральная, Южно-предгорная и Восточная, каждая из них имеет несколько подзон с почвенно-климатическими особенностями, в том числе микрзон качественного виноделия с уникальными условиями, например Абрау-Дюрсо, Фанагория [270]. В связи с развитием вопроса выработки винодельческой продукции с защищенными географическим указанием и наименованием места происхождения представляло интерес выявить влияние условий зон (подзон) на вид кривых титрования образцов вин и варьирование значений критериев.

В работе проведен мониторинг кривых титрования образцов столовых сухих красных вин, произведенных предприятиями Краснодарского края, из винограда, произрастающего в Центральной зоне, Анапской и Таманской подзонах и вин зарубежных производителей Франции (регион Медок), Германии (регион Баден), красных сортов Каберне-Совиньон, Мерло и Пино нуар.

Сравнительный анализ кривых титрования образцов столовых сухих вин из сорта винограда Мерло, показал, что вид кривых титрования и значение критериев зависят от места произрастания винограда (рис. 3.24, табл. 3.12).

Установлено, что комплекс условий зон (подзон) значительно влияет на вид кривых титрования образцов вин, а, следовательно, на накопление органических кислот и катионов металлов, аминокислот и фенольного комплекса в винах. Отмечено, что чем сильнее отличаются почвенно-климатические условия места произрастания, тем сильнее варьировали критические области на кривых титрования.

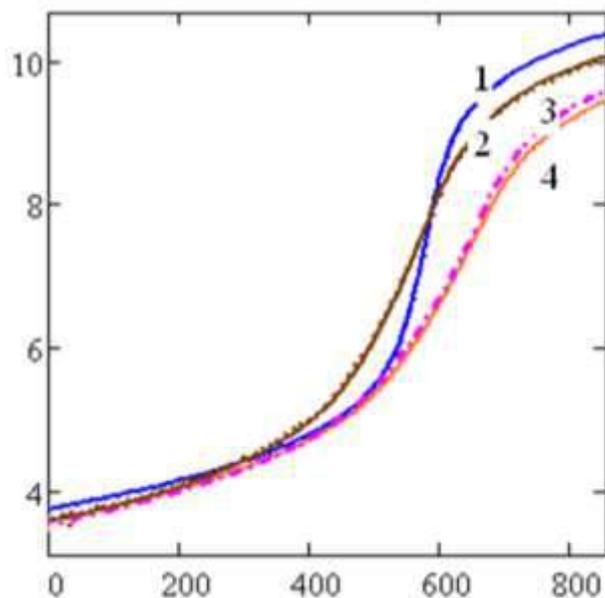


Рисунок 3.24 – Влияние места произрастания винограда сорта Мерло на вид кривых титрования вина: 1 – Анапская подзона, 3 – Таманская подзона; 4 – Центральная зона Краснодарского края, 2 – Франция, Медок

Таблица 3.12 – Влияние места произрастания винограда на значения характерных критериев для сорта Мерло

№	pH <sub>0</sub>	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pH <sub>2</sub> -pH <sub>1</sub>	t <sub>1</sub> , с	t <sub>2</sub> , с	(t <sub>2</sub> -t <sub>1</sub> ), с	c·10 <sup>3</sup> , моль/дм <sup>3</sup>	ω, %
1	3,63	4,93	9,06	4,14	498	753	255	1,55	71,4
2	3,45	5,07	9,42	4,35	553	720	167	1,33	81,6
3	3,34	5,14	9,42	4,35	764	968	204	1,97	81,2
4	3,34	5,15	9,42	4,27	764	970	206	1,97	81,3

Примечание: № 1 – Анапская подзона, № 2 – Франция, Медок, № 3 – Таманская подзона; № 4 – Центральная зона

Близкие условия места произрастания винограда, в пределах одной подзоны, оказали незначительно влияние на варьирование кислотно-катионного состава, аминокислот и фенольных соединений в винах (рис. 3.25, табл. 3.13). Как видно из рисунка 3.25 вид кривой 2 имеет близкие значения к виду кривой 3, одинаковое начальное значение рН ~ 3,3, чуть более низкое значение рН в точке конца титрования и незначительно сильнее растянутую область скачка титрования, что свидетельствует о небольшом отличии в накоплении фенольных веществ (преимущественно антоцианов), аминокислот и титруемой кислотности.

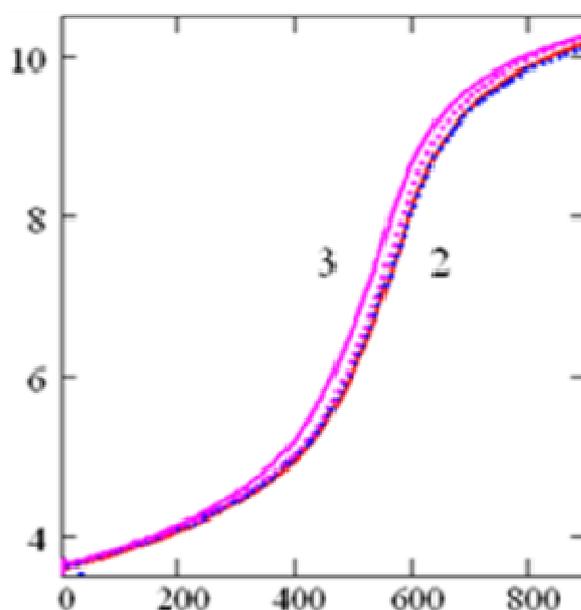


Рисунок 3.25 – Влияние микрозоны на вид кривых титрования столового сухого красного вина «Мерло»: 2 – ОАО АПФ «Фанагория»,  
3 – ООО «Кубань-вино»

Таблица 3.13 – Влияние микрозоны на значения характерных критериев для сорта Мерло

№	$\Delta t$ , с	$c$ , моль/дм <sup>3</sup>	pH <sub>0</sub>	pH <sub>1</sub>	т.к, г/дм <sup>3</sup>	$\omega$ , %
2	207	1,08	3,65	4,95	5,3	82,5
3	206	1,23	3,59	5,15	5,3	81,8
Примечание: № 2 – ОАО АПФ «Фанагория», № 3 – ООО «Кубань-вино»						

При изучении влияния места произрастания винограда сортов Каберне-Совиньон и Пино нуар на вид кривых титрования образцов вин наблюдалась аналогичная закономерность как для сорта винограда Мерло.

На рисунке 3.26 приведены кривые титрования двух образцов вин, приготовленных из сорта винограда Пино нуар, произведенных в Германии (кривая 1) и в Таманской подзоне Краснодарского края (кривая 2). Как видно вид кривых титрования существенно отличается. Вторая кривая имеет более низкое начальное значение рН, сильно растянутую область перед скачком титрования, более резкий изгиб скачка титрования (от рН = 5,5 до рН = 9,0). Кривая 1 имеет легкий изгиб в области скачка титрования (рН ~ 6-7, т.е. титрование образца проходило в две волны), более продолжительный по времени конец титрования относительно времени, пошедшего на титрование образца. Кроме того, время титрования образца вина из сорта винограда Пино нуар (Германия) значительно меньше времени, пошедшего на титрование образца вина из сорта винограда Пино нуар, выращенного в Таманской подзоне.

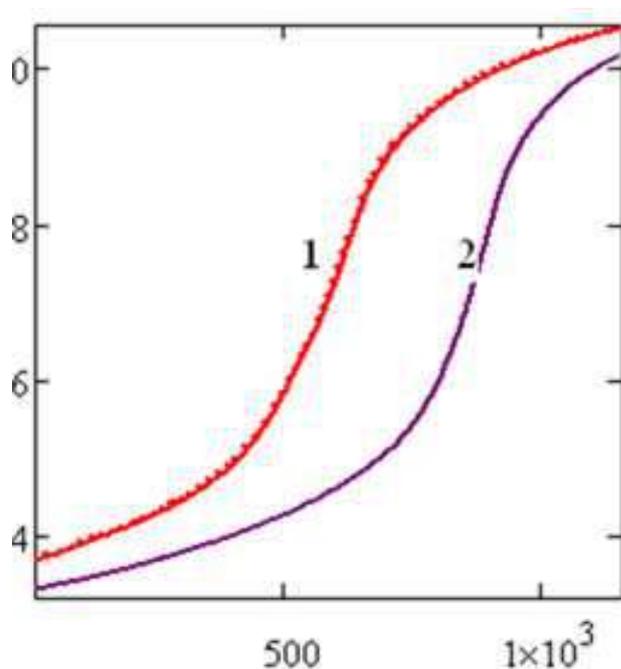


Рисунок 3.26 – Влияние места произрастания винограда сорта Пино нуар на вид кривых титрования вина: 1 – Германия, 2 – Таманская подзона Краснодарского края

В ходе органолептического анализа изученных вин было также отмечено значительное влияние условий места произрастания винограда на органолептические свойства готовой продукции. Первый образец (Германия) имел темно-красную окраску, гармоничный, полный, экстрактивный, танинный вкус и был оценен дегустационной комиссией в 9,0 балла. Второй образец (Таманская подзона Краснодарского края) был светло-красного цвета, вкус вина отличился достаточно высокой свежестью и низкой экстрактивностью, дегустационная оценка – 8,1 балла.

В результате сравнения данных математической обработки кривых титрования образцов вин, физико-химических показателей и органолептических характеристик были определены области на кривых титрования, которые связаны с содержанием кислот и их солевой части (начальное значение рН, время, пошедшее на титрование пробы), фенольных соединений (время, пошедшее на скачок титрования, наличие второго изгиба на скачке титрования), аминокислот (значение рН в области окончания титрования пробы) и органолептическими свойствами продукции, следовательно, вид кривой титрования напрямую связан с качеством вина.

Таким образом, на комплекс условий места произрастания винограда активно реагируют массовая концентрация титруемых кислот, аминокислоты, фенольные вещества, в том числе антоцианы, закономерно изменяется вид кривых титрования образцов вин, и чем сильнее отличаются условия зон выращивания винограда, тем значительнее различия критических областей на кривых титрования, связанных с содержанием кислот и их солевой части, фенольных соединений, аминокислот и органолептическими свойствами продукции.

Интересные результаты показали исследования, направленные на изучение качественных показателей и особенностей вид кривых титрования вин, приготовленных из сортов винограда Каберне АЗОС и Каберне-Совиньон, произрастающих в разных географических зонах. На рисунке 3.27 приведены

усредненные кривые титрования образцов вин из винограда, произрастающего в Анапской подзоне Краснодарского края и во Франции, регион Медок. Вид кривых титрования аналогичен и отличается на всей протяженности практически на одинаковую величину, значение которой незначительно увеличивается к концу титрования. При сравнении значений физико-химических показателей установлено, что в образцах доля варьирования содержания антоцианов, аминокислот и суммы фенольных соединений не превышала пяти процентов, концентрация титруемых кислот (пересчет на винную) у первого вина была 5,1 г/дм<sup>2</sup>, второго – 5,4 г/дм<sup>3</sup> (табл. 3.14).

Данные вина также обладали близкими органолептическими показателями (цвет, полнота, экстрактивность вкуса, только во втором образце была отмечена более гармоничная кислотность), и были оценены 8,4 и 8,6 балла соответственно. Следовательно, результаты анализа кривых титрования с нахождением значений критериев позволяют прогнозировать качество вина, что подтверждает значимость изучения вида кривых титрования с расчетом критериев для идентификации винодельческой продукции.

Таблица 3.14 – Кислотность вин, произведенных в разных географических зонах

№	Т.к., г/дм <sup>3</sup>	Л.к., г/дм <sup>3</sup>	Винная к-та, г/дм <sup>3</sup>	Яблочная к-та, г/дм <sup>3</sup>	Янтарная к-та, г/дм <sup>3</sup>	Лимонная к-та, г/дм <sup>3</sup>	Молочная к-та, г/дм <sup>3</sup>	ω, %	Сумма ФВ, мг/дм <sup>3</sup>	Антоцианы, мг/дм <sup>3</sup>	Аминокислоты, мг/дм <sup>3</sup>
1	5,1	0,71	3,02	0,02	1,09	0,23	1,77	58	2500	420	2100
2	5,4	0,90	3,31	0,11	0,74	0,16	0,90	66	2800	465	2010

Примечание: № 1 – сорт винограда Каберне АЗОС, Анапская подзона Краснодарского края, № 2 – сорт винограда Каберне-Совиньон, Франция, Медок

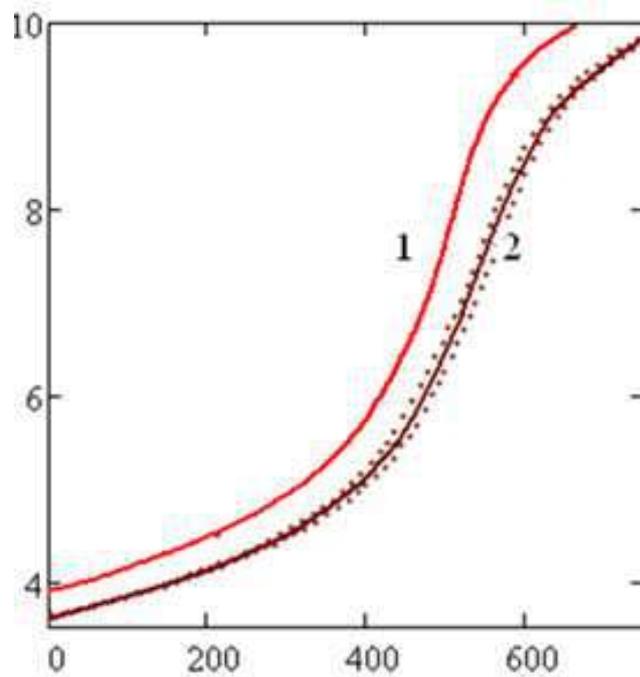


Рисунок 3.27 – Особенности вида кривых титрования вин, произведенных в разных географических зонах:

1 – сорт винограда Каберне АЗОС, Анапская подзона Краснодарского края,

2 – сорт винограда Каберне-Совиньон, Франция, Медок

### **3.4 Исследование вида кривых титрования в зависимости от продолжительности хранения столового вина**

В настоящее время в России в связи с программой импортозамещения проблема выпуска новой винодельческой продукции из местных высокопродуктивных сортов особенно актуальна. Для производства необходим тщательный подбор сортимента винограда, включая и новые сорта отечественной селекции, из которых возможно производство винодельческой продукции гарантированного качества не зависимо от года производства [271]. Несомненный интерес представляют многолетние наблюдения за биохимическими особенностями виноматериалов из сортов винограда, показавших высокий адаптивный потенциал [272]. К таким сортам винограда относятся сорта селекции ФГБНУ АЗОСВиВ – филиала СКФНЦСВВ: Красностоп АЗОС и Каберне АЗОС.

В задачу исследований входило изучение особенностей качественного состава кислот столовых сухих красных виноматериалов, приготовленных из красных сортов винограда Мерло, Красностоп АЗОС и Каберне АЗОС, выращенных в погодно-климатических условиях 2009 – 2011 гг. (Мерло), 2007-2010 гг. (Красностоп АЗОС и Каберне АЗОС) Анапской зоны Краснодарского края.

Виноматериалы готовили по классической технологии для высококачественных столовых красных вин с проведением брожения на мезге. Готовые столовые виноматериалы закладывали на хранение в стеклянных бутылках. В 2015 году проводили исследование органолептических и физико-химических показателей и анализ кривых титрования с нахождением значений предложенных критериев качества. Органолептический анализ осуществляли дегустационной комиссией научного центра «Виноделия» ФГБНУ СКФНЦСВВ в соответствии с положениями ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа». Кривые потенциметрического титрования кулонометрически генерированным основанием получали по разработанной нами

методике и определяли критерии, характеризующие кислотный состав анализируемой продукции [250 – 255]. Все измерения проводили с требуемой повторностью и оценкой показателей прецизионности. Математическую обработку экспериментальных данных осуществляли в автоматическом режиме с помощью ПК в математическом пакете – «Mathcad-15».

На рисунках 3.28, 3.29 представлены опытные кривые титрования образцов столовых сухих красных виноматериалов в координатах рН от времени титрования ( $t$ , с).

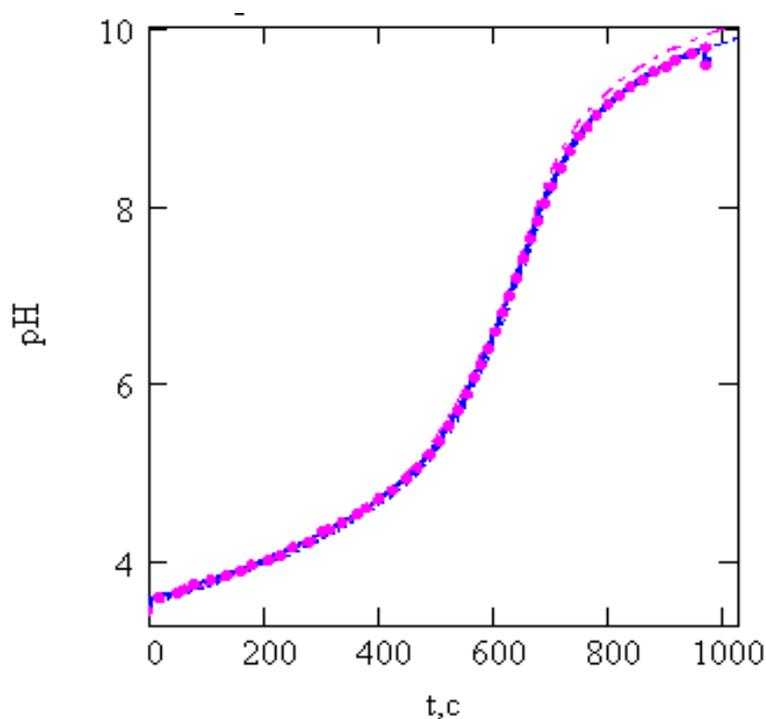


Рисунок 3.28 – Кривые титрования столовых сухих красных виноматериалов, полученных из сорта винограда Мерло, разного года урожая:

— 2009 г; - - - 2010 г; ••• 2011 г

Как видно из данных рисунка кривые титрования образцов виноматериалов, приготовленных из сортов винограда Мерло и Красностоп АЗОС, не зависимо от года урожая, очень похожи. Кривые, полученные титрованием проб виноматериалов из сорта Мерло, начинаются при начальном значении рН ~ 3,7,

имеют пологий подъем до рН ~ 5,5, затем более резкий скачок до рН ~ 9,0 и затем пологое нарастание, обозначающее конец титрования.

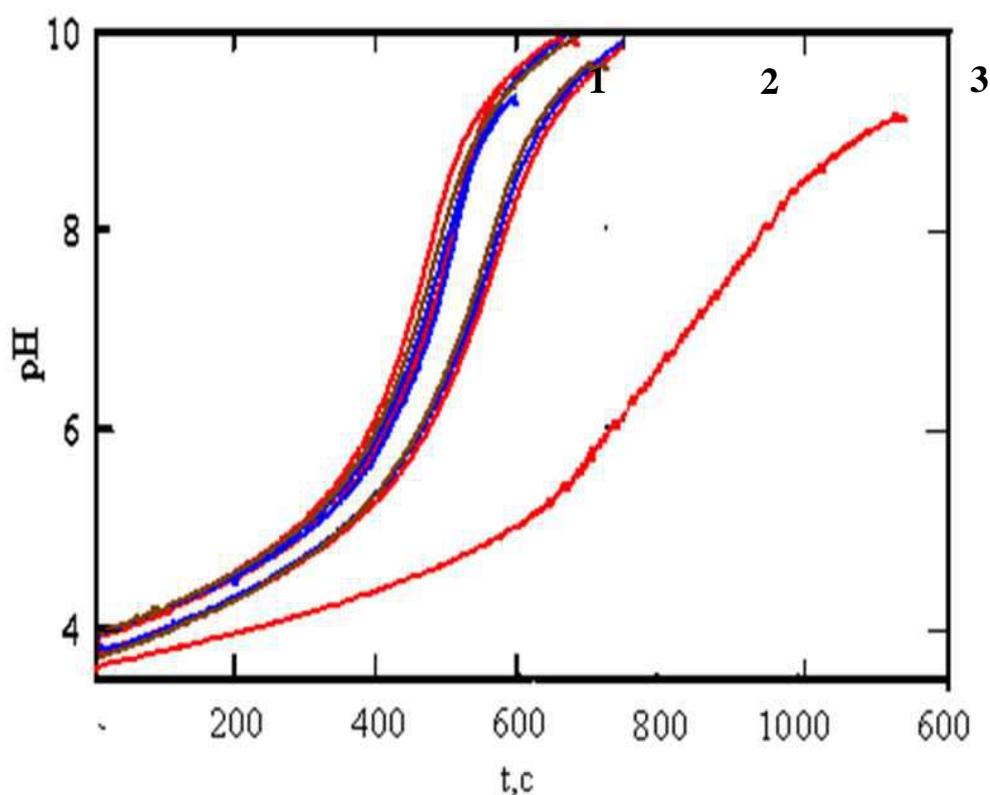


Рисунок 3.29 – Кривые титрования столовых сухих красных виноматериалов: 1 – Красностоп АЗОС, урожай 2007-2010 г; 2 – Каберне АЗОС, урожай 2008-2010 г, 3 – Каберне АЗОС, урожай 2007 г

Кривые, полученные титрованием проб виноматериалов из сорта Красностоп АЗОС, начинаются при начальном значении рН ~ 4, плавно нарастают до рН ~ 5 – 5,5, затем резко нарастают до рН ~ 8,5 – 9 (скачок титрования) и продолжают плавно нарастать до рН ~ 9,5 – 10 (конец титрования). Кривые титрования образцов виноматериалов, приготовленных из сорта винограда Каберне АЗОС, урожая 2008 – 2010 гг. также очень близки между собой. Их вид похож на вид кривых титрования проб виноматериалов из сорта винограда Красностоп АЗОС, но рН начала титрования более низкое, скачок титрования начинается несколько позже, что говорит о более высокой титруемой кислотности данных образцов. Исключение составила кривая титрования пробы

виноматериала Каберне АЗОС урожая 2007 года – растянута область интервала скачка титрования.

По данным рисунка 3.29 были найдены и рассчитаны критерии, характеризующие качественный кислотный состав изучаемых виноматериалов (табл. 3.15) и обоснованно предложенные как новых критериев качества винодельческой продукции.

Как видно из таблицы 3.15 наиболее сильно отличается образец урожая 2007 г.:

- высокое содержание титруемой и общей кислотности;
- низкое начальное значение рН;
- большое время между началом и концом скачка титрования;
- низкое значение рН<sub>1</sub> и рН<sub>2</sub>;
- наличие излома в области скачка на кривой титрования в интервале между значениями рН<sub>1</sub> и рН<sub>2</sub>, что возможно объясняется наличием избытка СО<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Приведенные отличия могут быть связаны, как с неполным созреванием винограда, так и временем выдержки виноматериала – начало старения образца и глубокая трансформация фенольного комплекса.

Остальные образцы достаточно близки по критериальным параметрам.

Таблица 3.15 – Интегральный анализ кислотного состава столовых виноматериалов, приготовленных из сорта винограда Каберне АЗОС

Год урожая	$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	рН <sub>0</sub>	рН <sub>1</sub>	рН <sub>2</sub>	ΔрН <sub>2-1</sub>	Δt <sub>2-1</sub> , с	ΔрН · 10 <sup>3</sup> /Δt, с <sup>-1</sup>	Т.к., г/дм <sup>3</sup>	Общ. кисл., г/дм <sup>3</sup>	ω, %
2007	1,654	3,66	5,15	8,64	3,49	335	0,01	7,6	12,5	60,7
2008	1,104	3,76	5,53	8,98	3,46	167	0,02	4,9	7,5	65,0
2009	0,938	3,95	5,61	8,91	3,31	135	0,02	4,2	7,2	57,4
2010	0,992	3,90	5,67	9,10	3,43	124	0,03	4,3	7,4	58,0

Для виноматериалов, приготовленных из сорта винограда Красностоп АЗОС, были найдены аналогичные критерии, которые имели близкие друг к другу значения, независимо от года урожая.

Анализ результатов исследований кривых титрования виноматериалов (вин), полученных из одного и того же сорта винограда по одной и той же технологии, но разного года производства показал, что при переработке винограда, достигшего технической зрелости, и соблюдении технологических режимов, вид кривых титрования виноматериалов (вин) различного года урожая практически идентичен (рис. 3.29). Если технологические процессы были нарушены или виноград был переработан, не достигнув технической зрелости, то вид кривой титрования отличался (рис. 3.29, кривая 3).

Также установлено, что в процессе хранения в течение пяти лет вид кривых титрования образцов виноматериалов остается неизменным (исключение виноматериал из винограда Каберне АЗОС урожая 2007 года), что косвенно подтверждает одинаковые соотношения качественных компонентов в течение исследуемого периода и позволяет по данной методике проводить идентификацию сортового вина.

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа ряда столовых вин (табл. 3.16), показали, что содержание титруемой части кислот однозначно зависит от сорта винограда и места его произрастания и практически не зависит от года производства (табл. 3.17).

В тоже время, при соблюдении одинаковых элементов агротехнических мероприятий и технологических приемов производства вина установлено подобие кривых титрования (приложение Г), не зависимо от года урожая винограда, следовательно, можно утверждать, что кривые титрования столового вина одного наименования, но произведенного в разные годы идентичны.

Таблица 3.16 – Двухфакторный эксперимент. Наименования столовых сухих вин и год производства (приведены значения времени  $t_k$ , с)

Фактор А Вино	Фактор В, год производства вина				$y_i$
	2007	2008	2009	2010	
Красностоп	603	613	618	623	614.25
Алиготе	735	738	740	745	739.5
Анапский ранний	827	837	842	847	838.25
гранатовый	1000	1000	1005	1010	1004
Достойный	933	933	933	953	938
Каберне АЗОС	673	673	673	673	673
Каберне-Совиньон	617	617	617	627	619.5
Литдар	710	710	710	735	716.25
Сацимлер	837	837	837	837	837
Мерло	531	532	537	541	535.25
Красностоп АЗОС	451	455	464	474	461
Каберне АЗОС	852	853	854	858	854.25
Шардоне	638	643	650	659	647.5
Пино	700	710	720	730	715
Траминер	724	730	737	746	734.25
$y_j$	722,07	725,4	729,13	737,2	$y=728,46$

Таблица 3.17 – Результаты двухфакторного дисперсионного анализа по данным таблицы 3.16.

Источник рассеяния (вариации)	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат (оценка дисперсии)	F-отклонение	F <sub>Табл</sub>	Комментарии на 95% уровне вероятности
Фактор А	$1,214 \cdot 10^6$	14	$8,668 \cdot 10^4$	4,28 >	1,8	Влияет
Фактор В	$1,906 \cdot 10^3$	3	635,4	0,031 <	2,8	Не влияет
Взаимодействие А и В	$4,245 \cdot 10^6$	42	$1,011 \cdot 10^5$	4.996 >	1,4	Влияние обусловлено Фактором А
Ошибка внутри группы	$1,214 \cdot 10^6$	60*	$2,023 \cdot 10^4$			
Итого	$6,675 \cdot 10^6$	119	$1,581 \cdot 10^5$			
*две повторности $\chi^2 = 27,7$	$S_{\max}^2 = 7,592 \cdot 10^4$		Критерий Кохрена $G_p = 0,25 < 0,567$ Дисперсии в группах равны. Опыты воспроизводимы			

### **3.5 Влияние степени разбавления вина на вид кривых титрования и разработка критериального метода идентификации вин и винных напитков**

На российском рынке винодельческой продукции дешевый ценовой сегмент, в основном, представлен недорогими винными напитками, потребление которых зависит от средних доходов населения [273]. Как показал опыт прошлых лет, объем потребления винных напитков не может сильно снизиться, так как есть потребители с невысоким доходом [274].

Винные напитки изготавливают по технологическим инструкциям для конкретного наименования из такого виноградного сырья, как: виноматериалы столовые, виноматериалы, прошедшие вторичное брожение, виноматериалы ликерные и другого, соответствующего по показателям безопасности и качества требованиям нормативных документов, действующих на территории РФ. Отличительной особенностью винных напитков является содержание в составе продукта не менее 50 % виноматериалов (вина наливом). Однако при органолептическом анализе часто обнаруживается, что качество винных напитков неудовлетворительное, и ставит под сомнение наличие в них натуральной винной основы. Следовательно, идентификация винных напитков должна включать определение процентного содержания подлинных виноматериалов в составе напитков.

В настоящее время для выявления разбавленных вин водой разработано достаточно большое число информативных методик: методом капиллярного электрофореза определяют анионно-катионный состав вина, в том числе, ионы хлора, катионы натрия [275, 276]. Также контролируют массовую концентрацию золы и ее щелочность. Для обнаружения экзогенной воды в винах предложен метод изотопной масс-спектрометрии [130]. Анализируют такие показатели, как отношение спирта к приведенному экстракту, отношение суммы приведенного экстракта, титруемых кислот и фенольных веществ к вязкости, показатель Фонзе

– Диакона, определяемый как отношение массы винной кислоты к массе калия и др. [21].

Однако данные методы разработаны для выявления вин, приготовленных с нарушением технологии. Методология идентификации винных напитков в настоящее время отсутствует.

Целью работы было разработать критериальный метод идентификации винных напитков, основанный на титровании пробы с последующим нахождением критерия подлинности по выведенному корреляционному уравнению.

Объектами исследований были вина и виноматериалы, произведенные различными предприятиями Краснодарского края, Ростовской области и импортные, модельные растворы, растворы органических кислот. Для изучения влияния степени разбавления вин (виноматериалов) на количественное изменение качественных физико-химических показателей (далее критериев винных напитков) готовили модельные смеси разными способами. Смешивали столовое вино (виноматериал) с водно-спиртовым раствором, подкисленным винной кислотой для доведения готовой смеси до кондиций по содержанию спирта и титруемой кислотности, соответствующих требованиям нормативных документов на вина столовые и (или) винные напитки (доля спирта 10% об., содержание титруемых кислот (расчет на винную кислоту) 5 г/дм<sup>3</sup>). Смешивали столовое вино (виноматериал) с водно-спиртовым раствором, подкисленным винной кислотой и ее средней солью в различных пропорциях.

В исследованиях использовали подлинные столовые вина и модельные смеси с содержанием столового вина (виноматериала) 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% и 10%. Для подкисления модельных смесей применяли винную кислоту или смесь винной кислоты и ее средней соли в количестве 30%. Далее в опытных образцах определяли показатели, согласно требованиям ГОСТ 31729, концентрацию золы, щелочность золы по ГОСТ Р 53954, приведенный экстракт по ГОСТ 32000, органические кислоты по ГОСТ Р 52841, катионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  методом электрофоретического разделения на «Капели 105 М» и титровали пробы вин (виноматериалов), модельных растворов с математической обработкой данных полученных кривых по методике [277].

Все измерения проводили с требуемой повторностью и оценкой показателей прецизионности.

Результаты исследований приготовленных модельных растворов, имитирующих по основному составу винные напитки, показали, что содержание этилового спирта и летучих кислот соответствовали установленным требованиям к винным напиткам (табл. 3.18).

Таблица 3.18 – Физико-химические показатели вин и модельных растворов без добавления винной кислоты

Объект анализа	Спирт, % об.	Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>		
		титр. к-т	лет. к-т	привед. экстр.
столовое красное вино (вино) без разбавления	11,0	6,4	1,02	23,4
купаж (вино 80% и водно- спиртовой раствор 20%)	10,8	5,1	0,82	18,7
купаж (вино 60% и водно- спиртовой раствор 40%)	10,6	3,8	0,61	14,0
купаж (вино 40% и водно- спиртовой раствор 60%)	10,4	2,6	0,41	9,4
купаж (вино 20% и водно- спиртовой раствор 80%)	10,2	1,3	0,20	4,7

Модельные растворы, в которых при составлении купажа применяли для доведения кондиций по кислотности до массовой концентрации 5 г/дм<sup>3</sup> винную кислоту или смесь винной кислоты с ее средней солью, соответствовали

установленным требованиям для винных напитков по содержанию этанола, концентрации титруемых и летучих кислот (табл. 3.19).

Таблица 3.19 – Физико-химические показатели модельных растворов с добавлением винной кислоты и ее соли

Объект анализа	Спирт, %	Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>	
		титр. к-т	лет. к-т
купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, винная кислота)	10,5	5,0	0,50
купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	10,5	5,0	0,50
купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, винная кислота)	10,2	5,0	0,20
купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	10,2	5,0	0,20
водно-спиртовой раствор и винная кислота	10,0	5,0	менее 0,1
водно-спиртовой раствор и смесь винной кислоты с ее средней солью (30%)	10,0	5,0	менее 0,1

Интересно отметить, результаты определений массовых концентраций золы и ее щелочности (табл. 3.20). Зола является показателем общего количества минеральных веществ в винах и представляет собой остаток после сжигания органических соединений. Содержание золы зависит от особенностей сорта винограда, климатических условий года, технологии переработки винограда и обработки виноматериалов. Массовая концентрация золы, согласно литературным

данным, колеблется от 1,3 до 4 г/дм<sup>3</sup> [75]. Щелочность золы представляет собой сумму катионов (кроме аммония), связанных с органическими кислотами вина, выражается в мг-экв./дм<sup>3</sup>. Значения варьируют от 10 до 30 мг-экв./дм<sup>3</sup> [75].

Таблица 3.20 – Массовая концентрация золы, щелочность золы в исследуемых образцах

Объект анализа	Определяемый показатель			
	массовая концентрация золы, мг/дм <sup>3</sup>		щелочность золы, мг-экв. NaOH/дм <sup>3</sup>	
столовое красное вино (вино) без разбавления	2,86	1,43	44,76	22,4
купаж (вино 80% и водно-спиртовой раствор 20%)	2,29	1,15	35,87	17,9
купаж (вино 60% и водно-спиртовой раствор 40%)	1,72	1,35	26,92	13,4
купаж (вино 40% и водно-спиртовой раствор 60%)	1,15	0,58	18,00	9,00
купаж (вино 20% и водно-спиртовой раствор 80%)	0,60	0,30	9,39	5,69
купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, винная кислота)	1,44	0,72	22,54	11,2
купаж (вино 50%, водно-спиртовой раствор 50%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	1,64	0,82	25,67	12,8
купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, винная кислота)	0,60	0,30	9,39	4,69
купаж (вино 20%, водно-спиртовой раствор 80%, смесь винной кислоты и ее средней соли (30%))	1,00	0,50	15,65	7,82
водно-спиртовой раствор и смесь винной кислоты с ее средней солью (30%)	0,86	0,43	13,46	6,73

Нами во всех опытных образцах были определены показатели массовой концентрации золы и ее щелочность (табл. 3.20). Отмечено, что массовая концентрация золы и ее щелочность уменьшались в образцах, приготовленных разбавлением подлинных вин водно-спиртовой смесью или водно-спиртовой смесью с добавлением винной кислоты пропорционально степени разбавления. В модельных растворах, полученных в результате купажирования вина с водно-спиртовым раствором, раствором винной кислоты с добавлением средней соли винной кислоты даже при содержании вина 20 %, массовая концентрация золы и ее щелочность находились на нижнем уровне, характерном для натуральных вин. В модельных растворах, приготовленных без вина, но с добавлением средней соли винной кислоты были обнаружены зола и ее щелочность. Следовательно, добавление хорошо растворимой средней соли винной кислоты (калиевой) в количестве 30% к винной кислоте при составлении купажа повышает массовую концентрацию золы и ее щелочность в продукте, поэтому данные показатели как критерии качества винных напитков будут малоинформативны.

На основе анализа форм кривых титрования потенциометрическим методом с кулонометрически генерированным основанием можно судить о подлинности вина по предложенным специфическим критериям. Важным критерием является время, пошедшее на титрование кислот, содержащихся в винах, в пределах скачка титрования. Чем медленнее во времени проходит скачок титрования, тем больше разных кислот и их аддуктов, присутствует в вине. В результате исследований было установлено, что особенно информативно время, идущее на титрование в интервале рН от 5 до 9, которое оказалось значительно больше, чем время, идущее на титрование индивидуальных кислот и их смесей, входящих в состав вин. Нами изучено изменение данного критерия для оценки степени разбавления вина водой.

Кривые титрования, после соответствующей обработки [277, 278], приведены на рисунках 3.30 – 3.32.

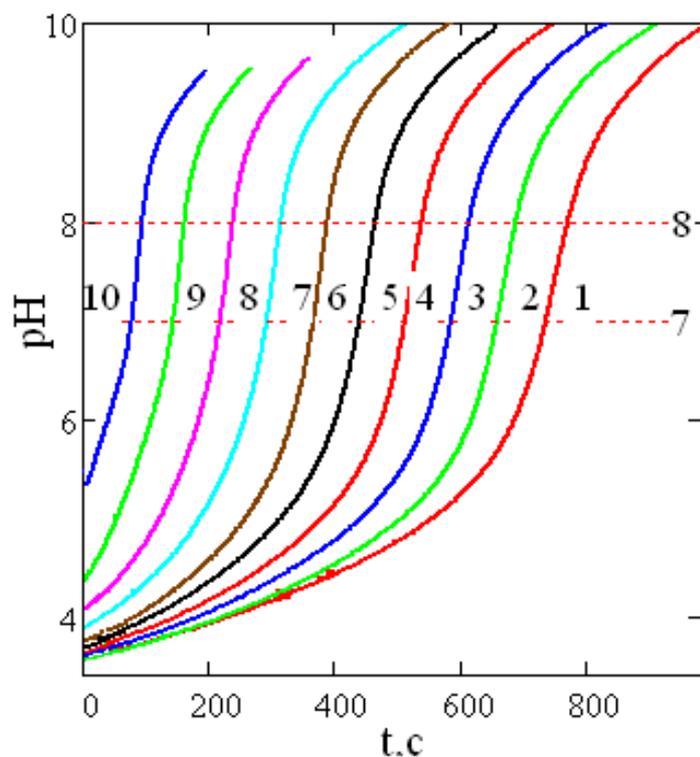


Рисунок 3.30 – Кривые титрования образца с содержанием вина, %: 1 – 100; 2 – 90; 3 – 80; 4 – 70; 5 – 60; 6 – 50; 7 – 40; 8 – 30; 9 – 20; 10 – 10

Из данных рисунков 3.30 – 3.32 видно, что разбавление вина приводит к уменьшению времени титрования в области рН от 5 до 9 вне зависимости от природы разбавителя. Разбавление водой приводит к увеличению начального значения рН (рис. 3.30), а разбавление раствором винной кислоты, наоборот, приводит к снижению рН (рис. 3.31). Добавление средней соли винной кислоты позволяет приблизить рН полученной смеси к исходному значению рН для чистого вина (рис. 3.32). В тоже время добавление соли к винной кислоте не приводит к изменению времени титрования в интервале рН от 6 до 8 (кривые 3, 4 на рис. 3.32). По изменению времени ( $\Delta t$ ) титрования в интервале рН от 7 до 8 (опыт показал, что для изученных нами образцов столовых вин (виноматериалов) в этом интервале ( $\Delta t$ ) отличается не более чем на 2 %) нами построена зависимость (рис. 3.33)  $\omega - \Delta t$ .

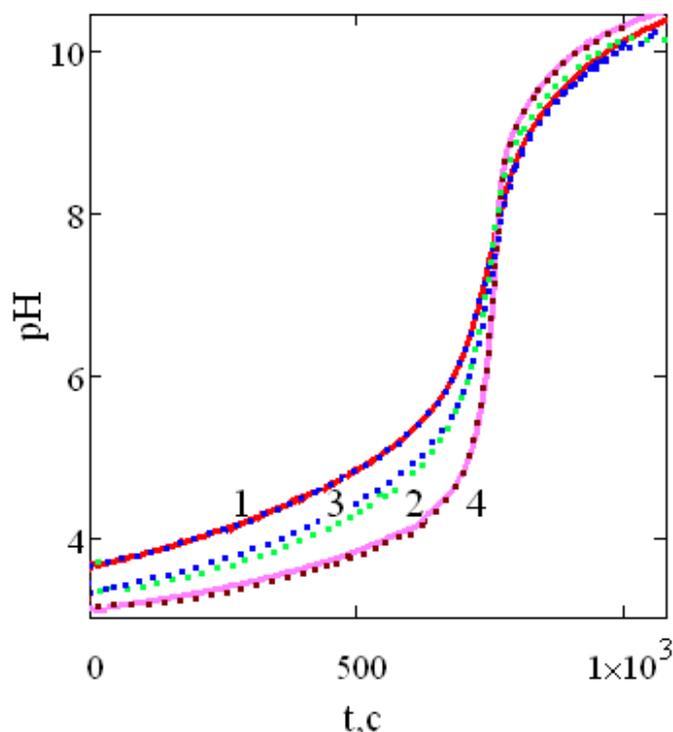


Рисунок 3.31 – Кривые титрования смесей вина с водно-спиртовым раствором винной кислоты.

Содержание вина, %: 1 – 100; 2 – 67; 3 – 50; 4 – 0

На основании зависимости  $\omega - \Delta t$  нами выведено уравнение, решение которого позволило определить степень разбавления вина (3.27):

$$\omega = (4,0 \pm 0,1)(\Delta t - (10 \pm 1)),\%; \quad (3.27)$$

где:  $\omega$  – содержание натурального вина, %;

$\Delta t$  – время, пошедшее на титрование пробы в интервале рН от 7 до 8.

Погрешность определения содержания подлинного вина, % ( $\omega$ ) и относительную погрешность оценивали по формулам (3.28, 3.29):

$$s = \frac{\sqrt{(\omega_3 - \omega)^2}}{\omega + \omega_3}, \quad (3.28)$$

$$\Delta_\omega = \frac{\sum s}{\sqrt{n \cdot (n - 1)}}, \quad (3.29)$$

$$\Delta\omega = \pm 0,5\%, r(\omega, \Delta t) = 0,999,$$

где: индекс  $\varepsilon$  – экспериментальное значение;  $n$  – число опытов,  $r(\omega, \Delta t)$  – коэффициент корреляции кривой рисунка 3.33.

Таким образом, в результате проведенной оценки влияния на изменение качественных показателей вин, входящих в состав винных напитков, способа и степени их разбавления нами установлено, что контроль таких показателей, как массовая концентрация золы и ее щелочность в винных напитках не информативен, а величина этих показателей в винных напитках варьирует от способа разбавления винной основы.

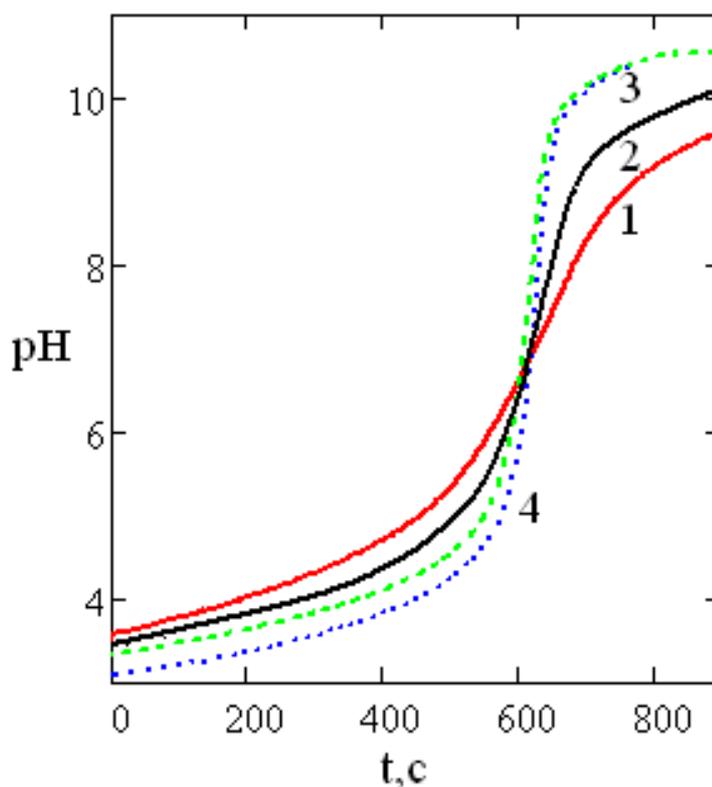


Рисунок 3.32 – Кривые титрования смесей вина с водно-спиртовым раствором винной кислоты с добавлением средней соли винной кислоты. 1 – вино, 100 %; 2 – вино, 50 % + винная кислота с добавлением 30 % средней соли и 10 % спирта; 3 – винная кислота с добавлением 30 % средней соли и 10 % спирта; 4 – винная кислота и 10 % спирта

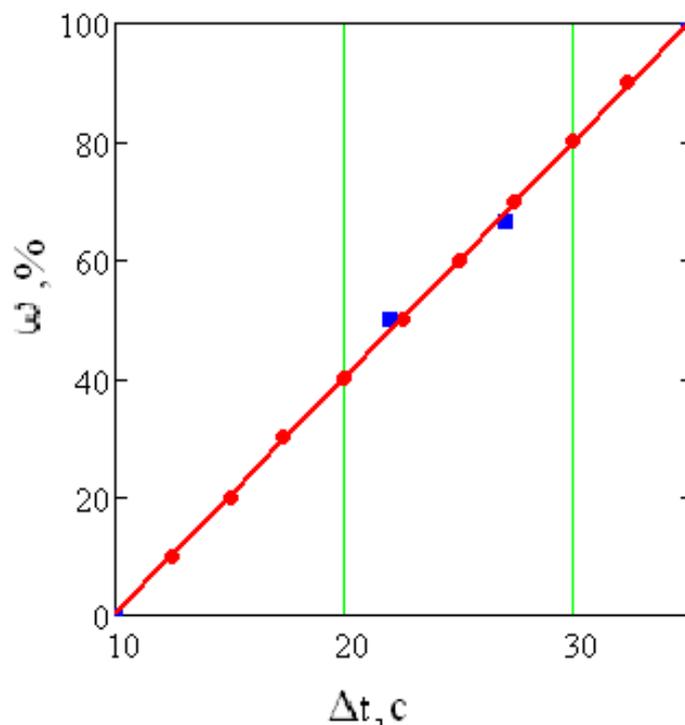


Рисунок 3.33 – Зависимость % содержания вина ( $\omega$ ) от  $\Delta t$

● ● ● – данные рисунка 3.29; ■ ■ ■ – данные рисунков 3.30 – 3.31

Показано, что процентное содержание вина прямолинейно зависит от времени изменения рН на интервале от 7 до 8 единиц рН. Предложено соответствующее корреляционное уравнение вида  $\omega = b \cdot (\Delta t - a)$ . Дана статистическая оценка погрешности от точности параметров  $a$  и  $b$ . Показано, что разбавление вина водно-спиртовой смесью с добавлением винной кислоты практически не оказывает влияния на точность определения процентного содержания ( $\omega$ ) подлинного вина.

Разработан критериальный метод идентификации винных напитков, основанный на титровании пробы с последующим нахождением критерия подлинности по выведенному корреляционному уравнению. Данный метод позволит с достоверностью судить о подлинности вина или находить его долю в винных напитках, что является важным в области контроля фальсифицированной винодельческой продукцией.

### **3.6 Изменение качественно-количественного компонентного состава виноградного сырья под воздействием технологических и микробиологических приемов при производстве столовых сухих вин**

В предыдущих разделах показано, что по форме кривых титрования можно судить о подлинности вина, на основе ряда предложенных критериев [278, 279]. По значениям этих критериев можно прямо определить сумму титруемых кислот и рассчитать содержание солевой части кислот, входящих в состав вина [278, 279]. Две эти величины позволяют косвенно рассчитать сумму катионов щелочных и щелочноземельных металлов и как следствие предсказать возможную зольность и щелочность. Анализ кривой титрования, также несет косвенную информацию о буферной емкости вина, суммарном содержании аминокислот, а в случае анализа винных напитков позволяет определить долю подлинного вина в последнем.

В связи с изложенным целью исследований было изучить степень влияния технологических операций при производстве вин на степень изменения предложенных нами критериев и выявить возможность прогнозирования качества готовой продукции по предварительной критериальной оценке качества виноградного сырья (сусла) с помощью потенциометрического титрования кулонометрически генерированным титрантом проб виноградного сусла.

Объектами исследований служили виноградное сусло и столовые сухие виноматериалы из винограда сортов Рислинг, Шардоне и Мерло, произрастающих в центральной зоне Краснодарского края.

Виноматериалы готовили по классическим схемам:

- белые виноматериалы получали путем брожения сусла в условиях, исключающих его окисление;
- красные – брожением мезги с плавающей «шапкой».

При сравнении кривых титрования проб сусла и проб, приготовленных из них виноматериалов, было установлено, что кривые сусел и виноматериалов из белых сортов винограда хорошо коррелировали между собой (рис. 3.34, 3.35), а у красных сортов винограда – вид кривых титрования отличался на определенную величину (рис. 3.36), что связано с технологическими особенностями красных вин (брожение сусла на мезге).

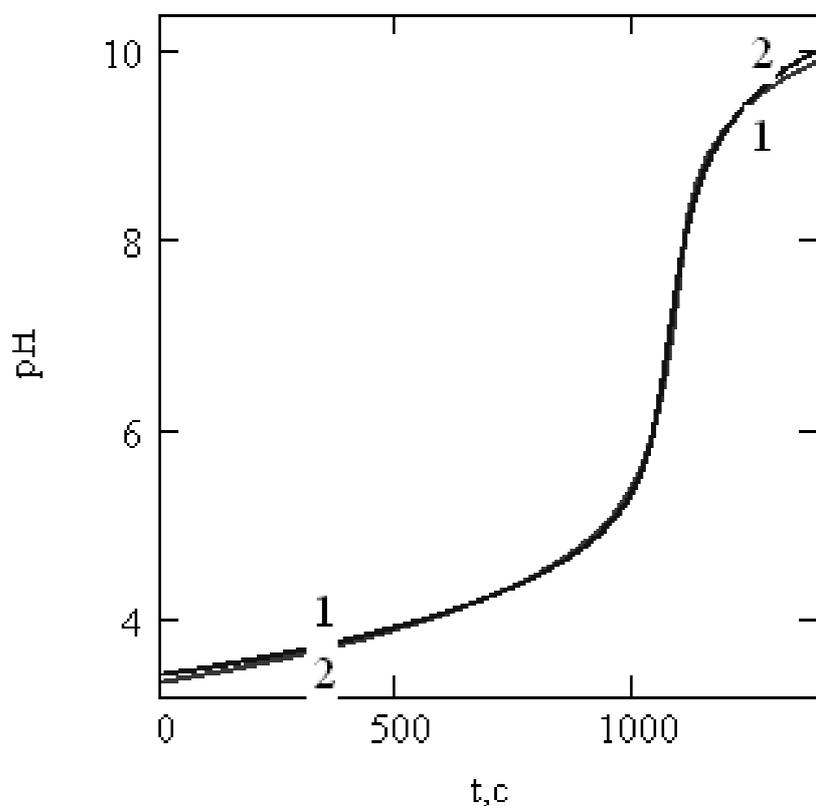


Рисунок 3.34 – Кривые титрования виноматериала (1) и сусла (2), сорт винограда Рислинг

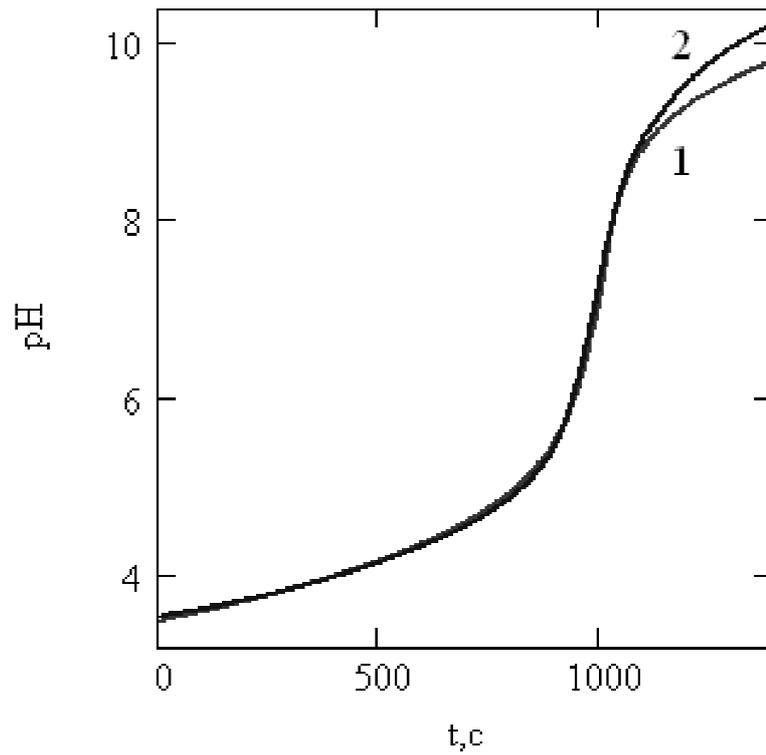


Рис. 3.35 – Кривые титрования сусле (1) и виноматериала (2), сорт винограда Шардоне

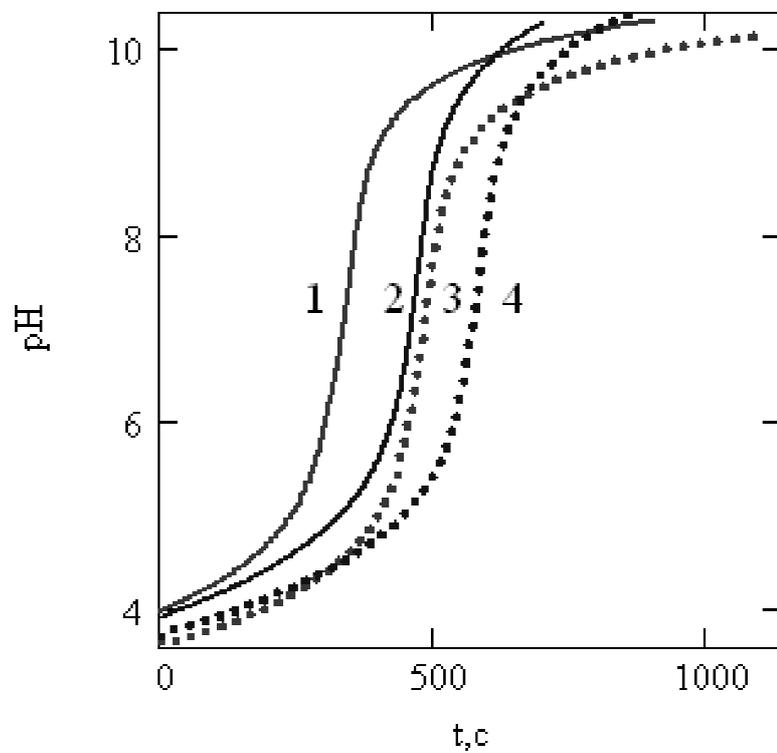


Рисунок 3.36 – Кривые титрования сусле (1, 3) и виноматериалов (2, 4), сорт винограда Мерло

В результате исследования катионного состава и органических кислот установлено, что в процессе брожения изменяется количественное соотношение органических кислот, а их суммарное содержание остается неизменным (табл. 3.21, 3.222), что и отражается видом кривых титрования (рис. 3.34–3.36).

Таблица 3.21 – Изменение соотношения содержания органических кислот в виноградном сусле и виноматериале

№	Сорт винограда		Кислота · 10 <sup>3</sup> , моль-экв./дм <sup>3</sup>						
			винная	яблочная	янтарная	лимонная	уксусная	молочная	сумма
1	Рислинг	сусло	104	46,00	0,41	4,31	0	5,42	160
		виноматериал	76	46,00	6,22	3,66	6,56	1,62	140
2	Шардоне	сусло	84	67,00	0,89	7,76	0	2,06	162
		виноматериал	48	66,00	0,45	11	4,53	3,93	138
3	Мерло 1	сусло	48	22,00	0	3,28	0,50	3,11	77
		виноматериал	32	24,00	12,00	3,53	4,96	1,24	78
4	Мерло 2	сусло	44	18,00	0	3,12	0,50	2,78	68
		виноматериал	25	0,76	17,00	0,73	12	11,00	66
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»									

Содержание катионов снижается в процессе брожения (табл. 3.22), однако это мало сказывается на величине  $h_0$ , что свидетельствует о связи щелочных и щелочноземельных металлов не только с органическими кислотами, но и с аминокислотами, и фенольными веществами.

Как следует из результатов, форма кривой титрования пробы виноградного сусла позволяет прогнозировать вид кривых титрования проб будущих столовых сухих виноматериалов, следовательно, установление закономерности формирования компонентного состава готовой продукции под воздействием технологических приемов при производстве столовых вин даст возможность составления алгоритма управления качеством винодельческой продукции.

Таблица 3.22 – Изменение соотношения содержания катионов щелочных и щелочноземельных металлов в сусле и виноматериале

№	Сорт винограда		Катион·10 <sup>3</sup> , моль-экв./дм <sup>3</sup>					
			аммоний	калий	натрий	магний	кальций	сумма
1	Рислинг	сусло	5,91	17,66	1,82	7,00	6,58	38,90
		виноматериал	0,16	9,16	2,02	4,95	2,86	19,15
2	Шардоне	сусло	8,46	24,83	1,52	8,99	8,85	52,65
		виноматериал	0,47	11,75	1,26	5,39	2,51	21,38
3	Мерло 1	сусло	2,16	26	1,21	4,42	6,09	39,88
		виноматериал	0	10	0,73	3,26	1,68	15,24
4	Мерло 2	сусло	1,60	32	1,33	3,64	5,26	43,83
		виноматериал	0	13	0,72	2,50	1,13	17,35
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»								

### 3.6.1 Влияние технологических приемов производства столовых сухих красных вин на качественно-количественный состав компонентов исходного сырья

Для исследований физико-химического состава виноградного сусла, молодых виноматериалов и столовых вин, приготовленных из красных сортов винограда с проведением яблочно-молочного брожения и без, с целью установления зависимости изменения выбранных критериев качества от сорта винограда и технологических операций, включающих спиртовое брожение, биологическое кислотопонижение, выдержку молодых виноматериалов на дрожжевых осадках и хранение в условиях микровиноделия из винограда красных сортов Мерло, Курчанский (Мускат кубанский × Саперави северный, сорт передан в Госсортоиспытание) и Владимир (Мицар × Саперави северный, сорт передан в Госсортоиспытание) получали сусло, которое в дальнейшем сбродивали по двум схемам. Первая – брожение на мезге. Вторая – брожение на мезге с последующим проведением яблочно-молочного брожения. Сброженный виноматериал выдерживали на дрожжевом осадке в течение 20 суток. Затем проводили снятие виноматериала с осадка и хранение в течение 4 месяцев. На всех этапах получения виноматериала записывали кривые титрования и определяли органические кислоты, катионы щелочных и щелочноземельных металлов методом капиллярного электрофореза, общую сумму кислот, содержащихся в виноматериалах (сусле) с применением ионообменной хроматографии. Содержание катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  дополнительно контролировали с помощью ионоселективных электродов.

Кривые титрования, после необходимой обработки [279], в координатах:  $\text{pH}-t$ , с ( $t$  – время титрования током 10 мА) и  $\text{pH}-x$  ( $x = t/t_k$ ,  $t_k$  – время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности), показаны на рисунках 3.37–3.39. На рисунках 3.37–3.39 и далее индексом **a** обозначена кривая титрования виноградного сусла; индексом **b** – виноматериала сразу после полного

сбраживания сахаров, далее молодого виноматериала; *v* – виноматериала, выдержанного на дрожжевых осадках в течение 20 суток и хранения в течение 4 месяцев, далее виноматериала после хранения, *g* – виноматериала, в котором проводили яблочно-молочное брожение, далее виноматериала после ЯМБ.

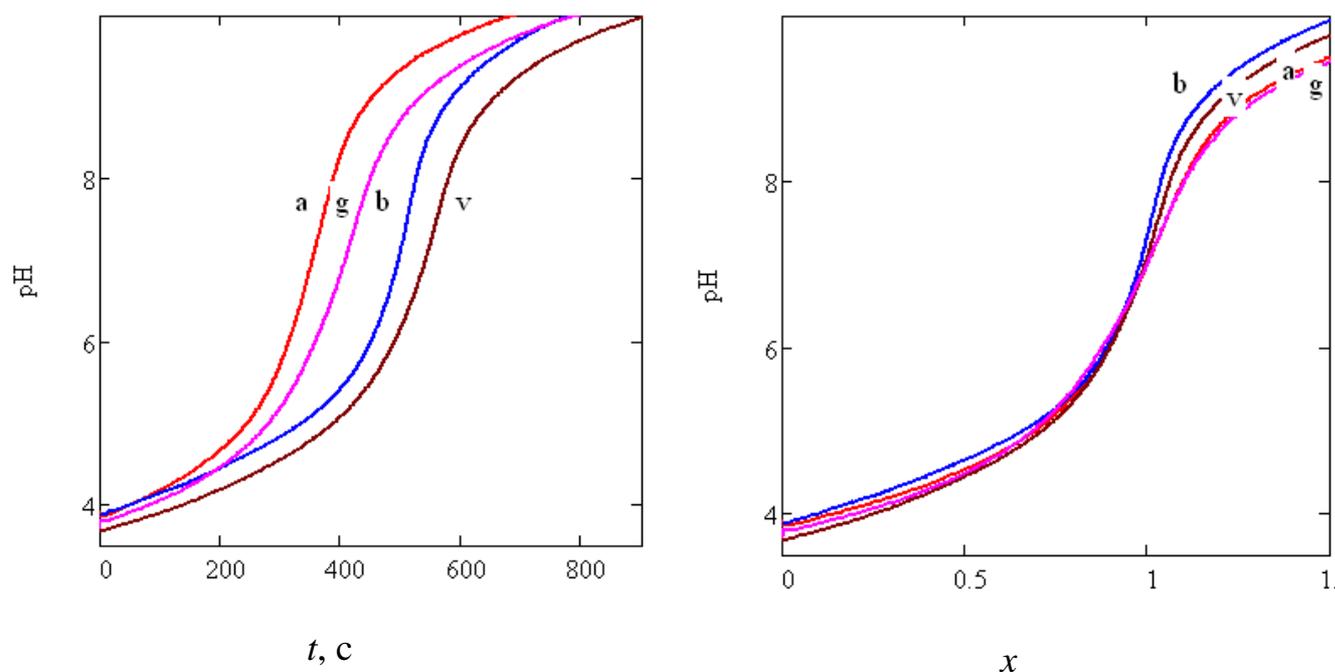


Рисунок 3.37 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Мерло

Для определения солевой части кислот  $1 \text{ см}^3$  анализируемого образца (сусла, виноматериала) помещали в ионообменную колонку, заполненную катионитом марки КУ-2 в *H*-форме, и промывали  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Элюент собирали в стакан для титрования. В полученный раствор добавляли 3,73 г KCl и перемешивали до полного растворения соли. В стакан помещали индикаторные и генераторные электроды и при перемешивании вели титрование током 10 мА. При этом время титрования образцов, пропущенных через ионообменную колонку, (рис. 3.40б) увеличивалось по сравнению со временем титрования исходного образца (рис. 3.40а). Солевую часть находили по разности

между значениями кислотности, рассчитанными по формуле (3.8), после и до пропускания пробы через ионообменную колонку.

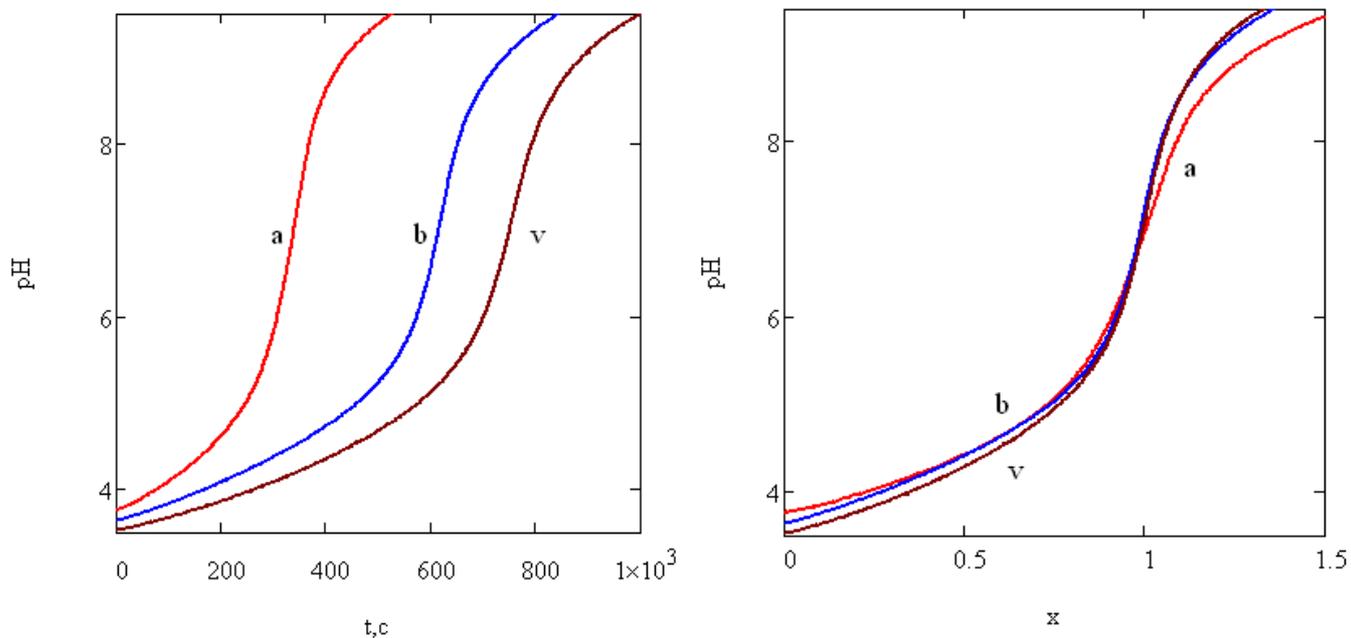


Рисунок 3.38 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Курчанский

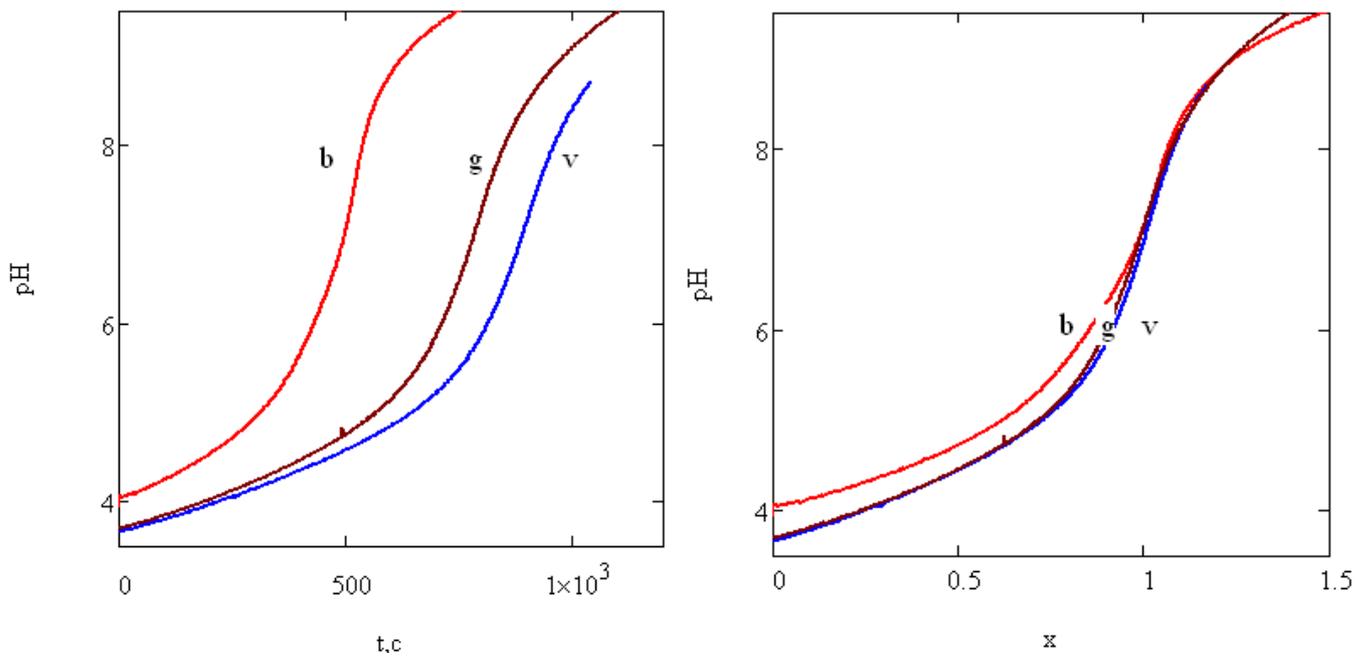


Рисунок 3.39 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Владимир

Результаты сравнения экспериментальных данных сусла и виноматериалов, приготовленных из винограда сорта Мерло, показали, что время, пошедшее на титрование проб, а, следовательно, и количество титруемых кислот возросло в ряду а (сусло) < б (молодой виноматериал) < в (виноматериал после хранения) (рис. 3.37). Яблочно-молочное брожение значительно снизило содержание титруемых кислот (рис. 3.37, кривая г), так как из двух эквивалентов яблочной кислоты образуется один эквивалент молочной.

Выявленная закономерность увеличения содержания титруемых кислот, установленная с помощью титрования, коррелировала с данными капиллярного электрофореза (табл. 3.23).

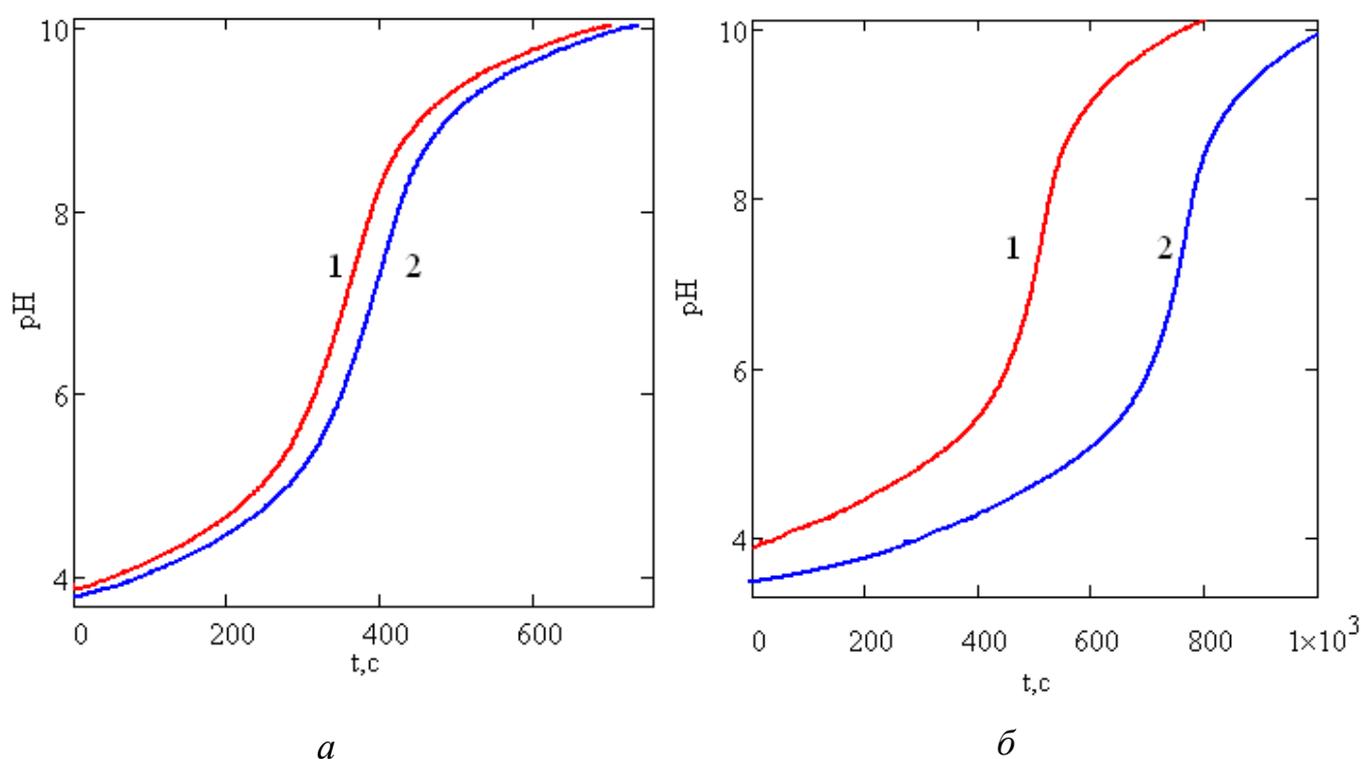


Рисунок 3.40 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Мерло, (1 – сусло, 2 – молодой виноматериал);  
 а – образцы, без пробоподготовки, б – образцы, предварительно пропущенные через ионообменную колонку

Таблица 3.23 – Содержание органических кислот в образцах, полученных из винограда сорта Мерло

Кислота	Содержание кислоты в образце, г/дм <sup>3</sup> (моль-экв./дм <sup>3</sup> )			
	а суло	б молодой виноматериал	в виноматериал после хранения	г виноматериал после ЯМБ
винная	2,24 (0,03)	1,71 (0,023)	1,70 (0,023)	1,49 (0,02)
яблочная	1,75 (0,026)	2,06 (0,034)	2,38 (0,035)	0,21 (3,141×10 <sup>-3</sup> )
янтарная	0,047 (7,903×10 <sup>-4</sup> )	0,11 (1,905×10 <sup>-3</sup> )	0,47 (7,886×10 <sup>-3</sup> )	0,36 (6,05×10 <sup>-3</sup> )
лимонная	0,20 (2,814×10 <sup>-3</sup> )	0,21 (3,028×10 <sup>-3</sup> )	0,38 (5,392×10 <sup>-3</sup> )	0,36 (5,111×10 <sup>-3</sup> )
уксусная	0,11 (1,855×10 <sup>-3</sup> )	0,12 (2,024×10 <sup>-3</sup> )	0,13 (2,092×10 <sup>-3</sup> )	0,29 (4,808×10 <sup>-3</sup> )
молочная	0,27 (2,98×10 <sup>-3</sup> )	0,59 (6,525×10 <sup>-3</sup> )	0,49 (5,401×10 <sup>-3</sup> )	1,44 (0,016)
ΣAc	(0,06)	(0,07)	(0,079)	(0,055)

Анализ данных капиллярного электрофореза показал, что в процессе приготовления вина происходило постепенное снижение содержания винной кислоты в ряду  $a > b > v$ , и увеличивалось содержание яблочной, янтарной и лимонной кислот в ряду  $a < b < v$ . Возможно, это частично связано с разрушением водородных связей оксикислот в процессе образования этилового спирта. Также некоторое снижение винной кислоты связано с образованием калиевых и кальциевых солей с последующим образованием осадка, так как в процессе

приготовления вина происходило взаимное снижение содержания винной кислоты с содержанием катионов  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  (табл. 3.23–3.24).

Таблица 3.24 – Содержание катионов в образцах, полученных из винограда сорта Мерло

Катионы	Содержание катиона в образце, мг/дм <sup>3</sup> (моль-экв./дм <sup>3</sup> )			
	а сусло	б молодой виноматериал	в виноматериал после хранения	г виноматериал после ЯМБ
$NH_4^+$	15,68 (0,869×10 <sup>-3</sup> )	0 (0)	0 (0)	3,69 (0,205×10 <sup>-3</sup> )
$K^+$	1023 (26,17×10 <sup>-3</sup> )	986,7 (25,24×10 <sup>-3</sup> )	954,0 (24,4×10 <sup>-3</sup> )	946,4 (0,205·10 <sup>-3</sup> )
$Na^+$	40,95 (1,781×10 <sup>-3</sup> )	62,27 (2,709×10 <sup>-3</sup> )	62,26 (2,621×10 <sup>-3</sup> )	62,54 (2,72×10 <sup>-3</sup> )
$Mg^{++}$	49,12 (4,042×10 <sup>-3</sup> )	86,75 (7,139×10 <sup>-3</sup> )	88,97 (7,321×10 <sup>-3</sup> )	97,4 (8,015×10 <sup>-3</sup> )
$Ca^{++}$	70,9 (3,538×10 <sup>-3</sup> )	61,81 (2,086×10 <sup>-3</sup> )	48,53 (3,919×10 <sup>-3</sup> )	58,3 (2,909×10 <sup>-3</sup> )
$\Sigma Kt$	(0,036)	(0,037)	(0,038)	(0,038)
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»				

Следует отметить, что обнаруженная тенденция изменения времени, пошедшего на титрование пробы, и массовой концентрации титруемых кислот в технологической цепочке наблюдалась и для остальных сортов винограда (рис. 3.39 – 3.40; табл. 3.25 – 3.28).

Таблица 3.25 – Содержание органических кислот в образцах, полученных из винограда сорта Курчанский

Кислота	Содержание кислоты в образце, г/дм <sup>3</sup> (моль-экв./дм <sup>3</sup> )		
	а сусло	б молодой виноматериал	в виноматериал после хранения
винная	2,80 (0,037)	1,91 (0,025)	1,93 (0,026)
яблочная	1,87 (0,028)	1,65 (0,025)	3,08 (0,046)
янтарная	0,19 (3,181×10 <sup>-3</sup> )	0,54 (9,198×10 <sup>-3</sup> )	1,04 (0,018)
лимонная	0,23 (3,239×10 <sup>-3</sup> )	0,53 (7,598×10 <sup>-3</sup> )	0,53 (7,506×10 <sup>-3</sup> )
уксусная	0,10 (1,597×10 <sup>-3</sup> )	0,12 (0,02)	0,15 (2,468×10 <sup>-3</sup> )
молочная	0,23 (2,548×10 <sup>-3</sup> )	0,24 (1,876×10 <sup>-3</sup> )	0,24 (2,626×10 <sup>-3</sup> )
ΣAc	(0,064)	(0,070)	(0,079)

Таблица 3.26 – Содержание катионов в образцах, полученных из винограда сорта Курчанский

Катионы	Содержание катиона в образце, мг/дм <sup>3</sup> (моль-экв./дм <sup>3</sup> )		
	а сусло	б молодой виноматериал	в виноматериал после хранения
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0 (0)	0 (0)	0 (0)
K <sup>+</sup>	949,2 (0,024)	950,5 (0,025)	946,7 (0,025)
Na <sup>+</sup>	22,25 (9,678×10 <sup>-4</sup> )	67,39 (2,931×10 <sup>-3</sup> )	66,07 (2,874×10 <sup>-3</sup> )
Mg <sup>++</sup>	43,28 (3,562×10 <sup>-3</sup> )	76,8 (6,32×10 <sup>-3</sup> )	77,04 (6,34×10 <sup>-3</sup> )
Ca <sup>++</sup>	53,23 (2,656×10 <sup>-3</sup> )	53,12 (2,650×10 <sup>-3</sup> )	52,75 (2,632×10 <sup>-3</sup> )
ΣKt	(0,031)	(0,036)	(0,037)
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»			

Таблица 3.27 – Содержание органических кислот в образцах, полученных из винограда сорта Владимир

Кислота	Содержание кислоты в образце, г/дм <sup>3</sup> (моль-экв./дм <sup>3</sup> )		
	б молодой виноматериал	в виноматериал после хранения	г виноматериал после ЯМБ
винная	1,18 (0,016)	1,70 (0,023)	1,64 (0,022)
яблочная	2,84 (0,057)	4,61 (0,091)	3,15 (0,062)
янтарная	0,59 (9,981×10 <sup>-3</sup> )	1,03 (0,017)	1,03 (0,017)
лимонная	0,07 (9,942×10 <sup>-4</sup> )	0,66 (9,429×10 <sup>-3</sup> )	0,55 (7,913×10 <sup>-3</sup> )
уксусная	0,13 (2,193×10 <sup>-3</sup> )	0,14 (2,358×10 <sup>-3</sup> )	0,26 (4,313×10 <sup>-3</sup> )
молочная	0,09 (0,584×10 <sup>-3</sup> )	0,16 (1,81×10 <sup>-3</sup> )	1,13 (0,013)
ΣAc	(0,092)	(0,145)	(0,126)

Отмечено, что снижения содержания винной кислоты в виноматериалах, приготовленных из винограда новых сортов Курчанский и Владимир, после четырех месяцев хранения не происходило. Концентрация катионов калия и кальция в процессе выдержки не снижалась. Интересно, что особенностью данных сортов винограда (Курчанский и Владимир) оказалось необычное соотношение винной и яблочной кислот между собой в выдержанных виноматериалах. Так как превышение яблочной кислоты над содержанием винной в виноматериале из сорта винограда Курчанский оказалось в 1,7 раза, а в виноматериале, приготовленном из сорта винограда Владимир, – в 2,6 раза (табл.

3.25, 3.27), то для получения качественных вин из данных сортов винограда необходимо устанавливать оптимальное время контакта виноградного суслу с мезгой и виноматериалов с дрожжевыми осадками по анализу изменения вида кривых титрования в ходе технологического процесса. Также требуется более глубокое изучение данных сортов винограда с целью их адаптации или выбора оптимальных режимов переработки.

Таблица 3.28 – Содержание катионов в образцах, полученных из винограда сорта Владимир

Катионы	Содержание катиона в образце, мг/дм <sup>3</sup> (моль-экв./дм <sup>3</sup> )		
	b молодой виноматериал	v виноматериал после хранения	g виноматериал после ЯМБ
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0 (0)	0 (0)	0 (0)
K <sup>+</sup>	938,2 (0,024)	940,5 (0,025)	942,7 (0,025)
Na <sup>+</sup>	60,03 (2,611×10 <sup>-3</sup> )	49,59 (4,995×10 <sup>-3</sup> )	57,97 (5,798×10 <sup>-3</sup> )
Mg <sup>++</sup>	128,1 (0,011)	102,8 (8,46×10 <sup>-3</sup> )	119,6 (9,842×10 <sup>-3</sup> )
Ca <sup>++</sup>	105,84 (4,786×10 <sup>-3</sup> )	104,1 (4,995×10 <sup>-3</sup> )	106,2 (5,798×10 <sup>-3</sup> )
ΣKt	(0,07)	(0,066)	(0,076)
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»			

Для виноградного суслу, молодых и выдержанных виноматериалов, а также виноматериалов после ЯМБ были рассчитаны критические точки – количественные значения критериев (табл. 3.29 – 3.31).

Таблица 3.29 – Критические точки (критерии), рассчитанные по кривым титрования проб столовых сухих виноматериалов и виноградного сусла, приготовленных из винограда сорта Мерло

Критерий	Сусло	Виноматериал	Виноматериал	Виноматериал
		молодой	после хранения	после ЯМБ
$pH_0$	3,87	3,84	3,67	3,76
$pH_1$	5,25	5,37	5,30	5,21
$pH_2$	8,86	9,32	8,98	8,81
$\Delta pH$	3,61	3,95	3,99	3,61
$t_1, c$	289,4	439,9	482,0	335,7
$t_2, c$	418,7	575,0	609,7	482,4
$\Delta t, c (t_2 - t_1)$	129,3	135,1	127,4	146,7
$\Delta pH \cdot 10^3 / \Delta t$	28	29	31	23
$c \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	0,72	1,03	1,11	0,83
$t_k, c$	354	507,5	546,1	409,1
$h_0$	0,42	0,14	0,20	0,19
$h_{025}$	0,24	0,07	0,10	0,11
$h_{05}$	0,11	0,03	0,03	0,04
$\omega, \%$	90,9	66,47	66,47	62,98

Таблица 3.30 – Критические точки (критерии), рассчитанные по кривым титрования проб столовых сухих виноматериалов и виноградного сусла, приготовленных из винограда сорта Курчанский

Критерий	Сусло	Виноматериал молодой	Виноматериал после хранения старое
$pH_0$	3,75	3,60	3,55
$pH_1$	5,21	5,21	5,14
$pH_2$	8,79	8,97	9,13
$\Delta pH$	3,58	3,77	3,99
$t_1, c$	289,43	561,33	664,54
$t_2, c$	385,91	682,4	842,1
$\Delta t, c (t_2 - t_1)$	96,48	121,07	177,56
$\Delta pH \cdot 10^3 / \Delta t$	37,1	31	22
$c \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	0,69	1,26	1,53
$t_k, c$	337,67	621,87	753,32
$h_0$	0,26	0,21	0,190
$h_{025}$	0,14	0,11	0,10
$h_{05}$	0,06	0,04	0,03
$\omega, \%$	76,16	68,97	65,07

Таблица 3.31 – Критические точки (критерии), рассчитанные по кривым титрования проб столовых сухих виноматериалов и виноградного сусла, приготовленных из винограда сорта Владимир

Критерий	Сусло	Виноматериал молодой	Виноматериал после хранения старое
$pH_0$	4,08	3,70	3,71
$pH_1$	5,40	5,21	5,21
$pH_2$	8,93	8,79	9,06
$\Delta pH$	3,58	3,58	3,85
$t_1, c$	433	774,78	677
$t_2, c$	577	1002,3	907
$\Delta t, c (t_2 - t_1)$	144	227,52	230
$\Delta pH \cdot 10^3 / \Delta t$	0,02	16	17
$c \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	1,03	1,81	1,61
$t_k, c$	505	888,5	792
$h_0$	0,10	0,13	0,16
$h_{025}$	0,05	0,06	0,06
$h_{05}$	0,02	0,02	0,02
$\omega, \%$	44,84	57,80	58,48

Так как ранее установлены диапазоны критериальных параметров высококачественных столовых вин, то согласно результатам эксперимента по критериям виноградного сусла, зная, как их количественные значения меняются в процессе приготовления вина, можно прогнозировать качество готовой продукции и оптимизировать технологические режимы для его повышения.

### **3.6.2 Влияние технологических приемов производства столовых сухих белых вин на качественно-количественный состав компонентов исходного сырья**

В результате наших исследований в опытах по изучению красных сортов винограда были выявлены закономерности изменения качественных показателей вин и расчетных критериев в зависимости от сорта винограда и технологических операций, и установлена возможность прогнозировать качество вина по качеству виноградного сусла.

Для установления зависимости изменения количественного состава органических кислот, катионов и вида кривых титрования виноматериалов, приготовленных из белых сортов винограда, от сорта винограда и технологических операций нами был поставлен эксперимент по исследованию качественного состава сусла и виноматериалов, приготовленных из классических белых сортов винограда: Алиготе, Рислинг, Пино блан, Совиньон, Траминер, Шардоне.

Брожение сусла проводили в условиях микровиноделия при температуре 20°C с применением дрожжей «Шардоне» компании «Лаффорд» в дозировке, рекомендуемой производителем. После полного сбраживания сахаров виноматериалы выдерживали на дрожжевом осадке в течение 14-18 суток при температуре 4-8°C. В виноградном сусле, виноматериалах и виноматериалах выдержанных на дрожжевом осадке определяли массовые концентрации титруемых кислот, органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов и проводили титрование по разработанной нами методике с записью кривых титрования и последующей математической обработкой данных.

Контролируемые показатели виноградного сусла и виноматериалов представлены в таблицах 3.32 – 3.34.

Таблица 3.32 – Показатели суслу, полученного из белых технических сортов винограда

Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Сорт					
	Алиготе	Пино блан	Рислинг	Совиньон	Траминер	Шардоне
сахаров	23,7	23,2	23,5	23,7	23,9	23,6
титруемых кислот	4,5	5,2	5,3	5,3	5,1	4,9
винной кислоты	2,42	2,92	2,05	2,45	4,49	2,32
яблочной кислоты	1,48	3,15	2,98	1,58	1,61	0,60
янтарной кислоты	0,22	0,16	0,27	0,24	0,13	0,26
лимонной кислоты	0,51	0,40	0,43	0,53	0,48	0,57
уксусной кислоты	0,28	0,40	0,43	0,29	0,25	0,28
молочной кислоты	0,48	0,51	0,44	0,40	0,57	0,36
катионов аммония	0,073	0,051	0,0212	0,041	0,145	0,023
катионов калия	1,200	1,147	1,223	1,279	1,645	1,216
катионов натрия	0,022	0,016	0,017	0,022	0,025	0,028
катионов магния	0,088	0,092	0,091	0,085	0,087	0,088
катионов кальция	0,025	0,031	0,033	0,044	0,046	0,036

Из анализа показателей виноградного суслу, виноматериалов без выдержки на дрожжах и выдержанных сделали вывод, что массовая концентрация титруемых кислот для всех изучаемых сортов винограда увеличивалась в ряду:

сусло <виноматериал ≤виноматериал после выдержки на дрожжах.

Исключение сорт Шардоне – титруемая кислотность оставалась практически неизменной.

Состав органических кислот в ходе приготовления виноматериалов менялся следующим образом. В виноматериалах снижалась концентрация винной кислоты в ряду:

сусло > виноматериал > виноматериал после выдержки на дрожжах.

Это связано с образованием труднорастворимых солей и последующим выпадением их в осадок, так как концентрация катионов калия тоже была снижена в виноматериалах по сравнению с начальной концентрацией в сусле. Содержание яблочной кислоты не зависело от способа приготовления виноматериала и ее массовые концентрации находились примерно на одном уровне, как в сусле, так и в виноматериалах без выдержки и с выдержкой на дрожжах для всех изучаемых сортов винограда.

Таблица 3.33 – Показатели молодых виноматериалов (сразу после полного сбраживания сахаров), полученных из белых технических сортов винограда

Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Сорт					
	Алиготе	Пино блан	Рислинг	Совиньон	Траминер	Шардоне
титруемых кислот	5,0	5,3	5,5	5,5	5,4	5,1
винной кислоты	1,78	1,69	1,57	1,68	1,74	1,60
яблочной кислоты	1,36	2,66	2,50	2,13	1,41	1,49
янтарной кислоты	0,56	0,47	0,58	0,56	0,61	0,44
лимонной кислоты	0,20	0,17	0,18	0,23	0,22	0,19
уксусной кислоты	0,22	0,25	0,22	0,22	0,21	0,20
молочной кислоты	0,02	0,02	0,02	0,42	0,41	0,34
катионов аммония	0	0	0	0	0	0
катионов калия	0,938	1,005	1,016	1,020	0,986	1,061
катионов натрия	0,023	0,019	0,021	0,018	0,022	0,025
катионов магния	0,072	0,079	0,079	0,079	0,081	0,086
катионов кальция	0,051	0,039	0,065	0,063	0,051	0,067
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»						

Таблица 3.34 – Показатели виноматериалов после выдержке на дрожжевом осадке, полученных из белых технических сортов винограда

Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Сорт					
	Алиготе	Пино блан	Рислинг	Совиньон	Траминер	Шардоне
титруемых кислот	5,1	5,8	5,5	5,5	5,5	5,0
винной кислоты	1,47	1,49	1,43	1,42	1,55	1,48
яблочной кислоты	1,24	2,63	2,47	2,16	1,69	1,48
янтарной кислоты	0,50	0,49	0,59	0,59	0,53	0,54
лимонной кислоты	0,23	0,20	0,18	0,28	0,20	0,26
уксусной кислоты	0,31	0,41	0,40	0,34	0,35	0,33
молочной кислоты	1,00	0,62	0,49	0,78	1,08	0,90
катионов аммония	0	0	0	0	0	0
катионов калия	0,890	0,881	0,857	0,863	0,828	0,867
катионов натрия	0,024	0,016	0,017	0,016	0,029	0,028
катионов магния	0,077	0,066	0,067	0,067	0,068	0,069
катионов кальция	0,042	0,044	0,043	0,046	0,043	0,037
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения»						

В виноматериалах, приготовленных без выдержки на дрожжах, было отмечено увеличение янтарной кислоты по сравнению с ее содержанием в сусле и незначительное снижение лимонной. В процессе выдержки виноматериалов на дрожжах произошло незначительное снижение массовой концентрации янтарной кислоты и увеличение массовых концентраций уксусной и молочной кислот.

Анализ катионов аммония и щелочных, щелочноземельных металлов показал, что в процессе приготовления виноматериалов с выдержкой и без выдержки на дрожжевом осадке отмечалось снижение массовых концентраций катионов металлов. Катионы аммония не были обнаружены ни в одном виноматериале изучаемых сортов винограда. Интересно отметить, что для всех сортов винограда в виноматериалах концентрация катионов кальция превышала исходную концентрацию в сусле.

Для всех сортов винограда выявлено снижение в виноматериалах концентрации винной, лимонной и уксусной кислот и увеличение яблочной кислоты. Изменение содержания яблочной кислоты варьировало в зависимости от сорта. В сортах винограда Алиготе, Пино блан, Рислинг и Траминер концентрация яблочной кислоты в виноматериалах была несколько выше, чем в сусле, а для сортов винограда Совиньон и Шардоне зависимость изменения яблочной кислоты оказалась обратной (концентрация яблочной кислоты в виноматериалах была снижена по сравнению с концентрацией в сусле). Также содержание молочной кислоты изменялось неравномерно в зависимости от сорта винограда. В виноматериалах, приготовленных из сортов винограда Алиготе, Пино блан и Рислинг, отмечено резкое снижение концентрации молочной кислоты по сравнению с ее начальной концентрацией в сусле. Незначительное снижение концентрации молочной кислоты относительно исходной в сусле было отмечено в виноматериале, приготовленном из винограда сорта Траминер. Концентрация молочной кислоты для сортов винограда Совиньон и Шардоне в виноматериалах осталась примерно на том же уровне, что и в сусле.

Анализ изменения массовых концентраций органических кислот в процессе приготовления виноматериала не выявил четких корреляционных зависимостей, позволяющих прогнозировать состав кислот в готовой продукции.

Результаты изучения катионного состава виноматериалов и сусла, приготовленных из белых сортов винограда, показали, что в процессе приготовления виноматериалов происходило снижение массовых концентраций калия и магния во всех вариантах. Снижение концентрации натрия было также отмечено для сортов винограда Совиньон, Траминер и Шардоне. В виноматериалах, приготовленных из сортов винограда Алиготе, Пино блан и Рислинг массовые концентрации натрия были выше, чем в исходном сусле. Концентрация кальция во всех виноматериалах оказалась выше, чем ее концентрация в сусле.

Результаты анализа содержания катионов металлов в процессе приготовления вина аналогично результатам анализа органических кислот показали, что состав катионов меняется неравномерно в зависимости от сорта винограда и не позволяет прогнозировать состав катионов в готовом продукте.

Для выявления зависимости изменения кислотно-основного состава в процессе приготовления виноматериалов из белых сортов винограда проводили титрование проб сусла, виноматериалов без выдержки на дрожжах и после выдержки на дрожжах с записью кривых титрования в координатах:  $\text{pH}-t$ . Обработку результатов и расчет погрешности ( $\delta$ , %) проводили по алгоритму, приведенному в приложении А.

Для каждого виноградного сусла, виноматериала без выдержки на дрожжах, виноматериала после выдержки на дрожжах, приготовленных из изучаемых сортов винограда, находили среднее время, пошедшее на титрования пробы до точки экстремума  $t_{\text{т.э}}$ , среднее  $\text{pH}_{\text{т.э}}$  и рассчитывали значения  $\delta$  (табл. 3.35 – 3.40, рис. 3.41 – 3.47).

Таблица 3.35 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Рислинг

Сорт винограда Рислинг	$\delta$ , %	$t_{т.э}$ , с	$pH_{т.э}$
сусло	0,333	706	7,56
виноматериал	2,36	675	7,56
виноматериал на дрожжах	1,65	739	7,37
усредненная кривая титрования проб сусла, виноматериала и виноматериала на дрожжах	1,45	707±18	7,49
среднее (квадратичное), %	2,62	2,62	0,83

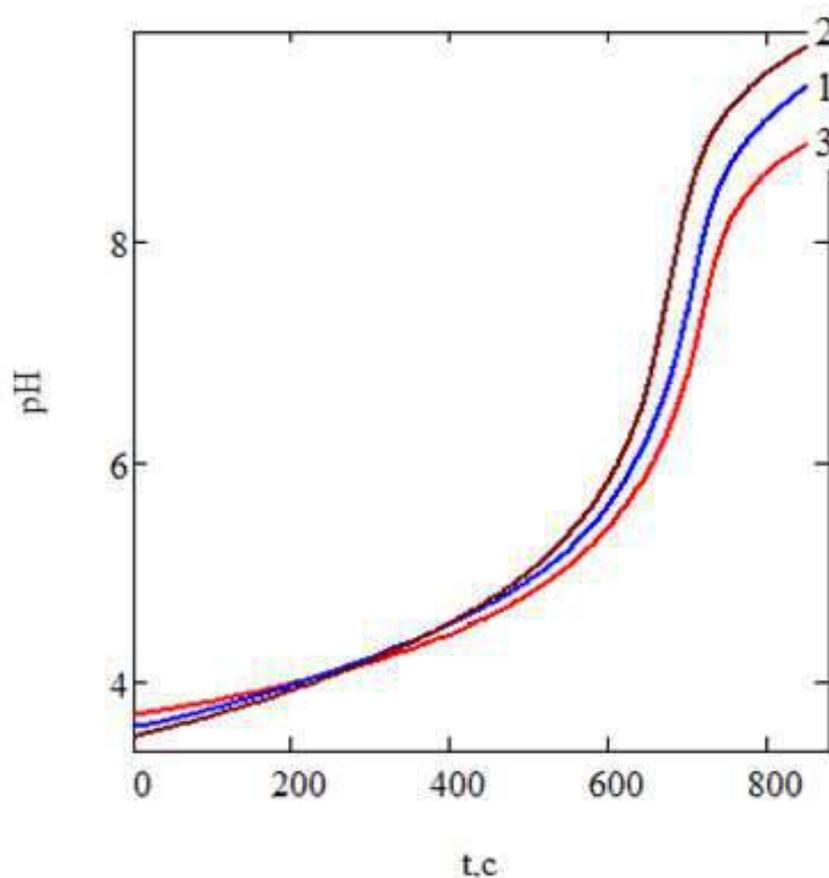


Рисунок 3.41 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Рислинг, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

Таблица 3.36 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Алиготе

Сорт винограда Алиготе	$\delta$ , %	$t_{т.э}$ , с	$pH_{т.э}$
сусло	0,94	694	7,53
виноматериал	0,27	672	7,28
виноматериал на дрожжах	1,87	681	7,33
усредненная кривая титрования проб сусла, виноматериала и виноматериала на дрожжах	1,03	$682 \pm 8$	7,38
среднее (квадратичное), %	0,81	1,17	1,04

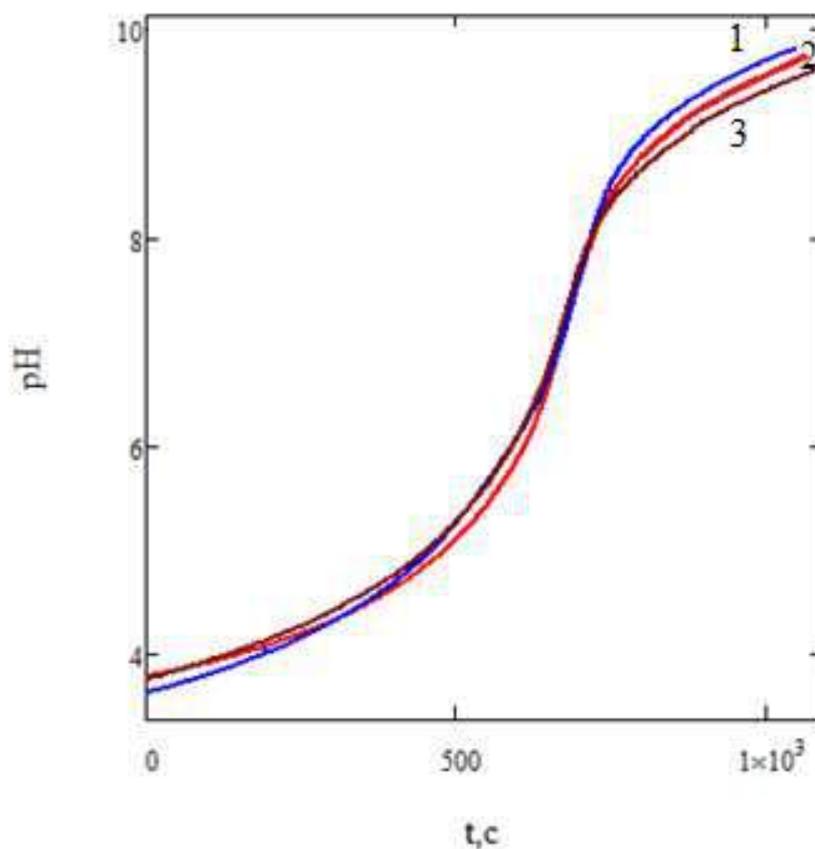


Рисунок 3.42 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Алиготе, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

Таблица 3.37 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Пино блан

Сорт винограда Пино блан	$\delta$ , %	$t_{Т.Э}$ , с	$pH_{Т.Э}$
сусло	0,56	708	7,23
виноматериал	0,57	737	7,31
виноматериал на дрожжах	0,48	681	7,67
усредненная кривая титрования проб сусла, виноматериала и виноматериала на дрожжах	0,536	$697 \pm 27$	7,40
среднее (квадратичное), %	0,534	2,3	1,83

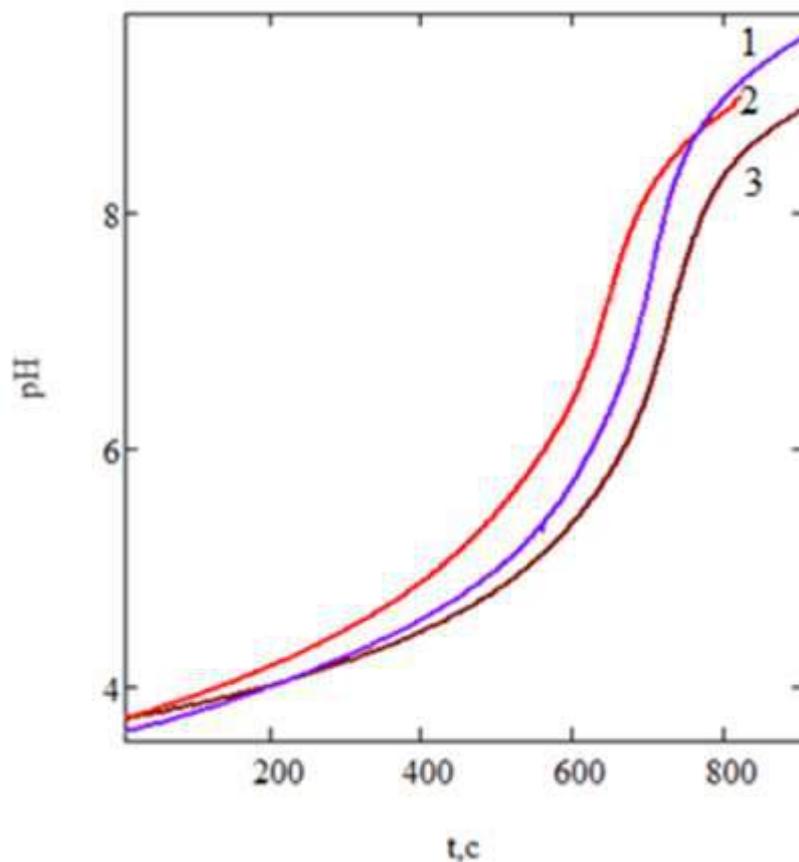


Рисунок 3.43 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Пино блан, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

Таблица 3.38 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Шардоне

Сорт винограда Шардоне	$\delta$ , %	$t_{т.э}$ , с	$pH_{т.э}$
сусло	0,060	604	7,52
виноматериал	0,626	585	7,29
виноматериал на дрожжах	0,705	666	7,30
усредненная кривая титрования проб сусла, виноматериала и виноматериала на дрожжах	0,464	618±27	7,37
среднее (квадратичное), %	0,233	4,3	1,10

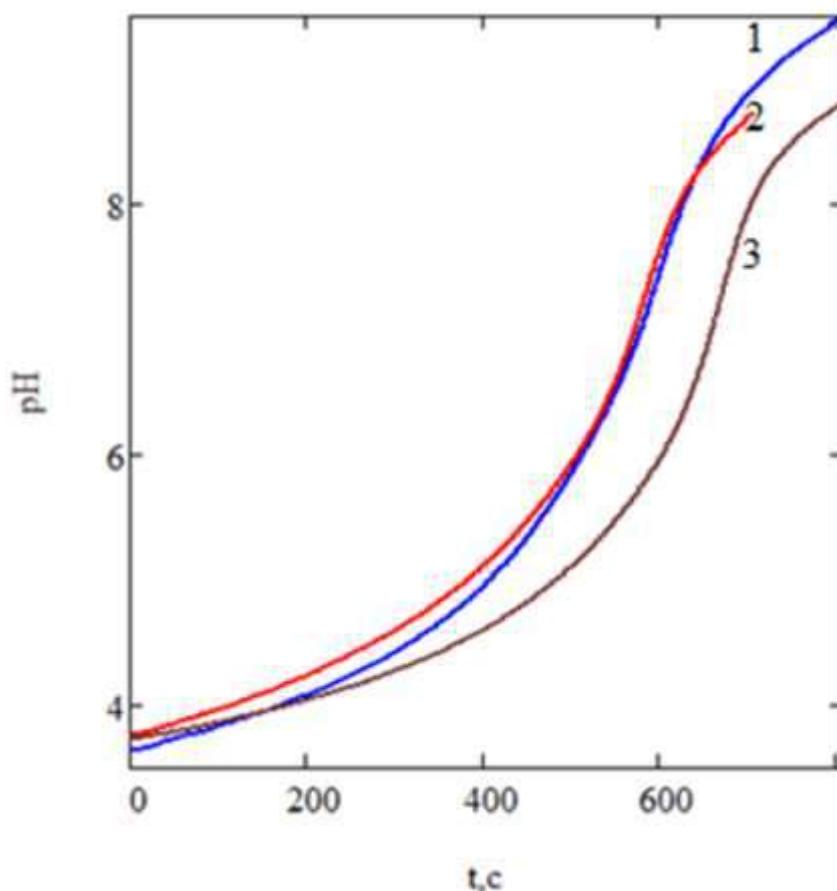


Рисунок 3.44 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Шардоне, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

Таблица 3.39 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Таминер

Сорт винограда Таминер	$\delta$ , %	$t_{т.э}$ , с	$pH_{т.э}$
сусло	1,39	757	7,39
виноматериал	1,97	728	7,47
виноматериал на дрожжах	1,95	760	7,45
усредненная кривая титрования проб сусла, виноматериала и виноматериала на дрожжах	1,77	748±12	7,44
среднее (квадратичное),%	1,18	1,5	0,35

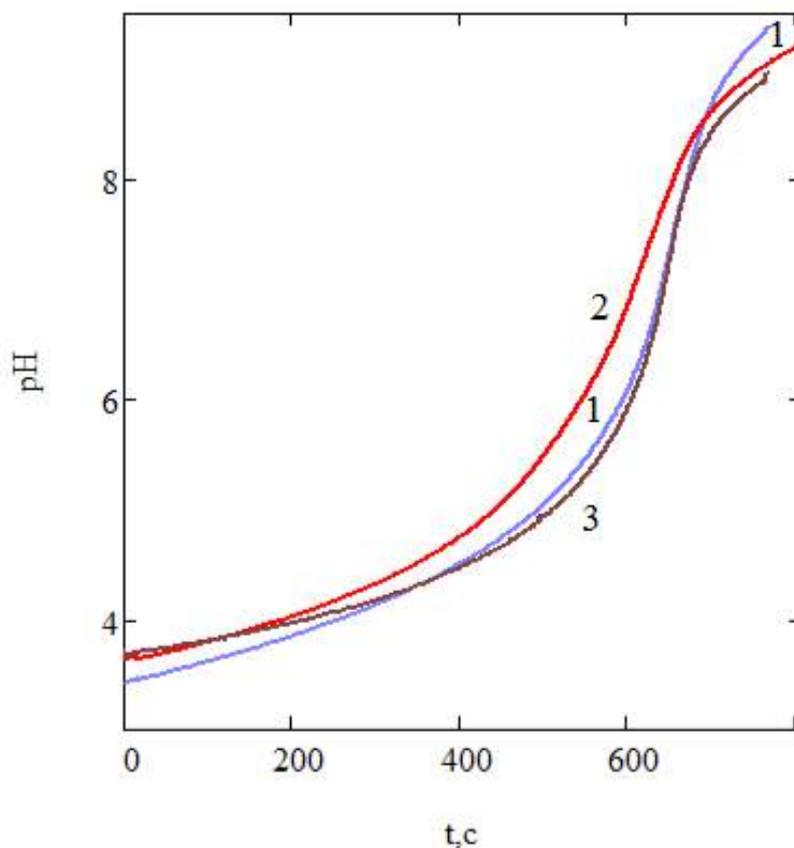


Рисунок 3.45 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Таминер, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

Таблица 3.40 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Совиньон

Сорт винограда Совиньон	$\delta$ , %	$t_{Т.Э}$ , с	$pH_{Т.Э}$
сусло	1,3	705	7,52
виноматериал	4,3	634	6,9
виноматериал на дрожжах	0,43	748	7,30
усредненная кривая титрования проб сусла, виноматериала и виноматериала на дрожжах	2,1	$696 \pm 37$	7,24
среднее (квадратичное), %	1,3	5,2	2,8

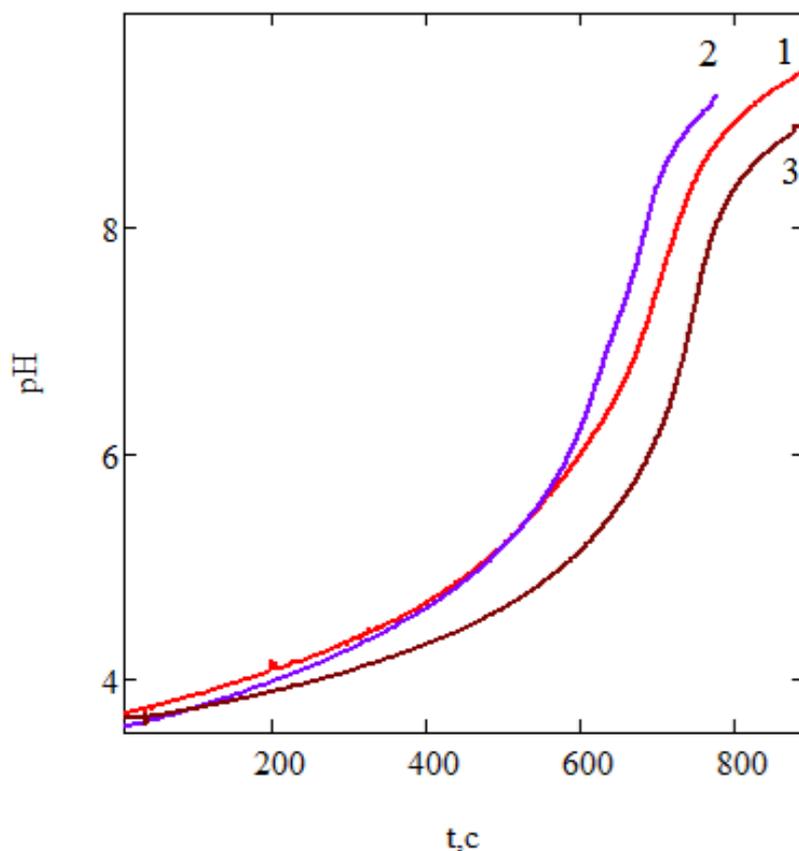


Рисунок 3.47 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Совиньон, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

В результате проведенных исследований для каждого сорта винограда было установлено, что вид кривых титрования сула и виноматериалов практически совпадает. Максимальное отклонение расчётных точек экстремума, выделенных на кривых титрования сула и виноматериалов, не превышает 4,3 %. Следовательно, зная количественные значения рассчитанных по кривым титрования критериальных точек, соответствующих качественным столовым сухим белым винам, можно прогнозировать качество вина на основе предварительного титрования, с последующим анализом кривых для сула.

### **3.7 Исследование качественно-количественного компонентного состава в винах различных типов и фальсифицированной продукции**

В свете решения проблемы подтверждения подлинности винодельческой продукции одной из задач является систематизация данных по концентрациям важнейших компонентов продукции и их соотношениям, которые, с одной стороны, обуславливают ее качество, а с другой – позволяют оценить аутентичность. По мнению многих экспертов, регламентируемые действующими стандартами физико-химические показатели качества винодельческой продукции не несут достаточной информации о подлинности. Отсутствие объективных и надежных критериев, позволяющих с высокой степенью достоверности подтверждать соответствие типу, сорту, марке, сроку выдержки, а также определенному месту происхождения и другим признакам, указанным в маркировке винодельческой продукции, является одной из главных проблем экспертизы качества вин.

К числу важнейших показателей винодельческой продукции, которые могут быть использованы для подтверждения качества и выявления фальсификации, относятся катионный состав, свободные и связанные органические кислоты, аминокислоты, фенольный комплекс, а также другие компоненты. Следует отметить, что искусственное внесение отдельных компонентов можно смоделировать, поэтому нами предпринята попытка связать определение отдельных компонентов с интегральным анализом разработанными и модифицированными нами методами [250-255].

В связи с поставленной задачей были проведены исследования винодельческой продукции различных типов и фальсификатов по следующему комплексу показателей:

- органолептические и физико-химические показатели, в соответствии с положениями стандартов на продукцию, действующих на территории РФ;
- качественный и количественный состав органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, свободных аминокислот;
- определение массовой концентрации золы и ее щелочность;
- получение кривых потенциометрического титрования кулонометрически генерированным титрованием и их математическая обработка с расчетом первой и второй производных;
- получение и анализ оптических спектров в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм.

Анализ физико-химического состава исследованной продукции показал, что по основным показателям, регламентируемым ГОСТами, все образцы соответствовали установленным требованиям (табл. 3.41). Однако в результате дегустационной оценки была выявлена продукция, не соответствующая категории качественной, а также фальсифицированная.

Материалы исследований, представленные в таблицах 3.41–3.44, показали, что подлинная и фальсифицированная продукция отличаются по концентрациям органических кислот, фенольных соединений, в т.ч. антоцианов, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовой концентрации золы и ее щелочности и содержанию свободных аминокислот. В подлинной продукции массовые концентрации всех перечисленных элементов выше, чем в поддельных образцах. Так, основные органические кислоты присутствовали как в подлинной, так и в продукции сомнительного качества. Однако доля суммарного содержания винной и яблочной кислот (молочной) от суммы всех кислот была ниже в подлинной продукции (0,76 – в подлинной продукции, 0,86 – в фальсифицированной).

Таблица 3.41 – Физико-химические показатели подлинной и фальсифицированной продукции

Наименование	Об. д. этил. сп., %	М.к. сах., г/дм <sup>3</sup>	М.к. титр. к-т, г/дм <sup>3</sup>	М.к. лет. к-т, г/дм <sup>3</sup>	М.к. общ. диоксида серы, мг/дм <sup>3</sup>	М.к. прив. экстракта, г/дм <sup>3</sup>	М.к. фено. веществ, мг/дм <sup>3</sup>	М.к. ант-в, мг/дм <sup>3</sup>
вино ликерное «Кагор»	16,2	162	4,4	0,79	46	19,0	3392	208
вино ликерное «Портвейн»	18,0	100	4,7	0,76	65	18,9	3031	200
вино столовое сладкое красное «Каберне»	11,4	54,7	5,1	0,53	65	17,0	2538	367
вино географического наименования выдержанное сухое красное «Саперави»	14,0	1,2	5,8	0,27	39	31,4	3988	391
вино географического наименования сухое красное «Пино Нуар - Мерло»	13,0	2,3	4,8	0,27	46	23,3	2204	150
напиток винный «Кагор»	16,5	113	4,7	0,90	76	20,8	4850	268
вино сладкое красное «Ледяное»	11,4	221	5,9	1,68	44	40,1	1523	60
фальсифицированная продукция								
физико-химические показатели соответствовали установленным требованиям							300-1200	20-200

Таблица 3.42 – Содержание органических кислот в образцах подлинной и фальсифицированной продукции, г/дм<sup>3</sup>

Наименование	Винная	Яблочная	Янтарная	Лимонная	Уксусная	Молочная	Сумма
вино ликерное «Кагор»	1,93	1,29	0,12	0,27	0,47	0,62	4,68
вино ликерное «Портвейн»	1,71	0,30	0,24	0,16	0,77	1,48	4,66
вино столовое сладкое красное «Каберне»	2,92	0,60	0,64	0,29	0,29	1,06	5,82
вино географического наименования выдержанное сухое красное «Саперави»	2,30	0,13	0,63	0,43	0,52	1,98	5,99
вино географического наименования сухое красное «Пино Нуар - Мерло»	1,83	0,27	0,66	0,12	0,46	1,63	4,98
напиток винный «Кагор»	1,25	1,69	0,79	0,26	0,55	3,42	7,97
вино сладкое «Ледяное»	1,59	2,39	0,64	0,46	1,06	1,58	7,72
фальсифицированная продукция							
«Портвейн 72»	1,00	3,60	менее 0,01	менее 0,01	0,22	менее 0,01	4,82
«Кагор»	3,20	1,80	менее 0, 01	менее 0, 01	0,48	менее 0,01	5,48
столовое красное сладкое	3,50	1,60	менее 0, 01	0,8	0,24	менее 0,01	6,14
виноматериал, выработанный из виноградных выжимок	1,6	1,20	0,10	0,16	0,88	0,24	4,08
«вино столовое выдержанное Каберне- Совиньон»	2,71	1,40	0,35	0,22	0,79	0,12	5,59
Примечание n > 5							

Таблица 3.43 – Содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах подлинной и фальсифицированной продукции, (мг/дм<sup>3</sup>), массовая концентрация золы (г/дм<sup>3</sup>) и ее щелочность (мг-экв. NaOH/дм<sup>3</sup>)

Наименование	аммоний	калий	натрий	магний	кальций	зола	щелочность золы
вино ликерное «Кагор»	57,83	687,1	27,72	76,82	37,57	3,64	13,37
вино ликерное «Портвейн»	73,78	859,7	27,96	153,2	65,14	2,31	16,34
вино столовое сладкое красное «Каберне»	4,71	742,50	40,80	63,85	60,58	2,99	13,80
вино географического наименования выдержанное сухое красное «Саперави»	26,25	857,7	40,44	80,40	36,95	2,88	14,65
вино географического наименования сухое красное «Пино Нуар - Мерло»	22,91	777,0	32,24	71,78	49,66	2,14	14,92
напиток винный «Кагор»	-	1339	26,20	66,99	43,43	3,36	32,5
вино сладкое «Ледяное»	-	2998	51,55	178,1	142,2	4,16	27,0
фальсифицированная продукция							
«Портвейн 72»	0,4	68	12	12	23	менее 1,0	менее 10,0
«Кагор»	24	306	34	32	48	менее 1,0	менее 10,0
столовое красное сладкое	16	260	38	42	56	менее 1,0	менее 10,0
виноматериал, выработанный из виноградных выжимок	42	254	42	57	38	менее 1,0	менее 10,0
«вино столовое выдержанное Каберне-Совиньон»	2,33	658,5	38,70	61,24	57,78	2,24	112,70
Примечание n > 5							

Анализом содержания катионов металлов и аминокислот установлено, что в продукции сомнительного качества суммы катионов металлов и аминокислот были ниже или значительно ниже, чем в подлинной продукции. Наибольшая разница выявлена для катионов калия. Как правило, в подлинной продукции его концентрация не опускалась менее 600 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как в фальсифицированной продукции – не превышала 306 мг/дм<sup>3</sup>. Также анализ качественного состава аминокислот свидетельствовал об отсутствии ряда аминокислот в фальсифицированной продукции (табл. 3.44), что является следствием подделки. Стоит отметить, что при «тонкой» фальсификации, установленной по несоответствию органолептических характеристик («вино столовое выдержанное Каберне-Совиньон») состав анализируемых показателей был аналогичным качественной продукции (табл. 3.42, 3.43).

Таблица 3.44 – Массовая концентрация аминокислот в подлинной и фальсифицированной продукции (средние значения)

Анализируемый компонент	Подлинная продукция		Фальсифицированная продукция
	столовые вина	ликерные вина	
аминокислоты, мг/дм <sup>3</sup>			
аланин	75,3	66,4	1,2
аргинин	38,9	34,0	менее 0,1
валин	15,6	6,4	менее 0,1
гистидин	3,0	3,0	менее 0,1
глицин	8,3	7,6	менее 0,1
лейцин	18,0	17,6	2,1
метионин	42,4	1,2	менее 0,1
пролин	588,2	538,6	80,0
серин	26,8	25,4	менее 0,1
треонин	40,5	36,3	менее 0,1
триптофан	3,1	3,0	менее 0,1
сумма	860	740	менее 90
Примечание n > 50			

Таким образом, представленные материалы исследований свидетельствуют о возможности идентификации подлинности винодельческой продукции по комплексу рассмотренных нами показателей в совокупности с органолептической оценкой.

Для более глубокого изучения взаимосвязи выбранных компонентов в продукции различных типов нами проведен комбинированный анализ данных математической обработки кривых потенциметрического титрования кулонометрически генерированным основанием проб изучаемой продукции с нахождением первой и второй производных, и были оценены результаты спектральных исследований.

На рисунке 3.48 представлены кривые титрования проб фальсифицированной продукции.

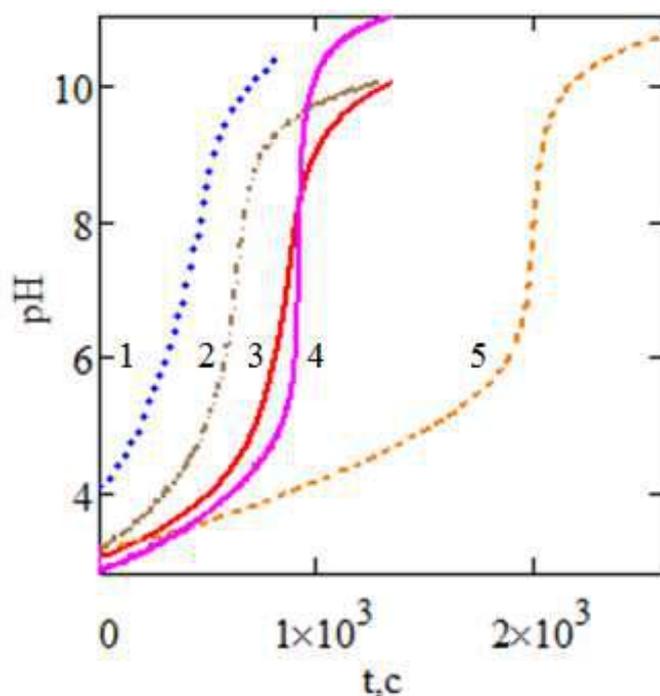


Рисунок 3.48 – Кривые титрования проб фальсифицированной продукции:  
1 – смесь вина, спирта, настоя на виноградных выжимках, раствора винной кислоты, 2 – образец, приготовленный на основе яблочного виноматериала, 3 – «столовое полусладкое розовое «Земфира»», 4 – смесь винной и яблочной кислот 1:1, 5 – «фруктовое вино»

Как видно из рисунка 3.48, вид кривых титрования проб фальсифицированной продукции похож на вид кривой титрования модельного раствора органических кислот и имеет резкое изменение рН в области скачка титрования, что подтверждает низкое содержание и малое разнообразие органических кислот (значительное преобладание винной и яблочной). Вид кривой также зависит от концентрации преобладающей кислоты, например, рисунок 3.48, кривая 2 имеет типичный вид для плодового вина, основная кислота которого – яблочная, вид кривой титрования 5 «фруктовое вино» отличается от остальных продолжительным по времени началом титрования перед скачком, что характерно для образца с высоким содержанием лимонной кислоты (установлено в опытах по титрованию растворов чистых кислот).

На рисунках 3.49, 3.50 приведены кривые титрования и производные от данных кривых двух «Портвейнов»: ликерного вина, приготовленного из винограда сортов Каберне-Совиньон и Саперави по классической технологии – дробным спиртованием и последующей 3-летней выдержкой виноматериалов в дубовых бочках (рис. 3.49) и фальсифицированной продукции (рис. 3.50).

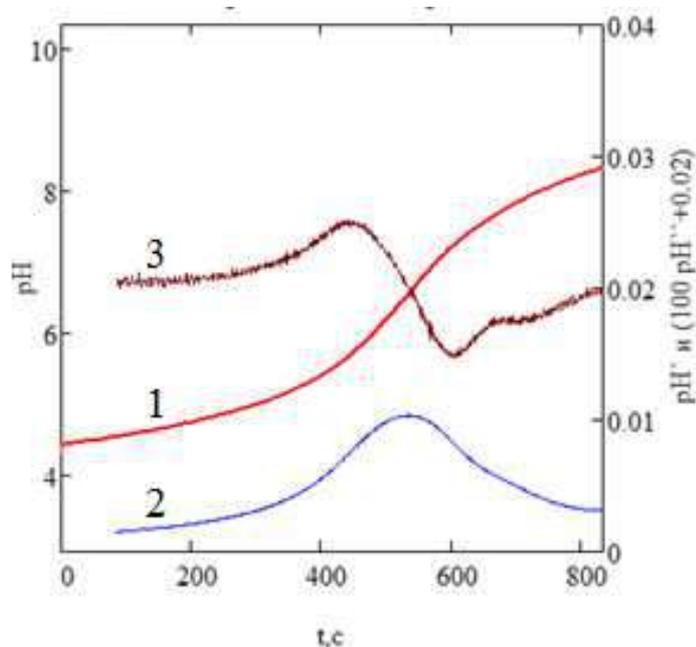


Рисунок 3.49 – Кривая титрования пробы вина ликерного «Портвейн Фанагории» – 1 и её 2 – первая и 3 – вторая производные

Как видно кривые разительно отличаются друг от друга. Кривая титрования ликерного вина (рис. 3.49, кривая 1) начинается при более высоком рН, имеет растянутый скачок титрования и заканчивается при меньшем значении рН. Данный вид кривой показывает, что в отличие от кривой 1 (рис. 3.50) титрование кислот в пробе ликерного вина начинается при более высоком значении рН и протекает плавно, вплоть до окончания процесса титрования, что обусловлено высокой концентрацией фенольных веществ, которые связали часть протонов органических кислот, и их титрование происходит постепенно. Кроме того, окончание титрования при более низком значении рН доказывает, что вино содержит высокое содержание свободных аминокислот, наличие которых привело к повышению буферной емкости в слабощелочной среде (рН 7,5 – 8,5). Анализ производных показал, что первая производная от кривого титрования пробы ликерного вина имеет синусообразный, растянутый по времени титрования, вид. Это хорошо видно из расстояния между максимумом и минимумом на второй производной (рис. 3.49, кривые 2, 3).

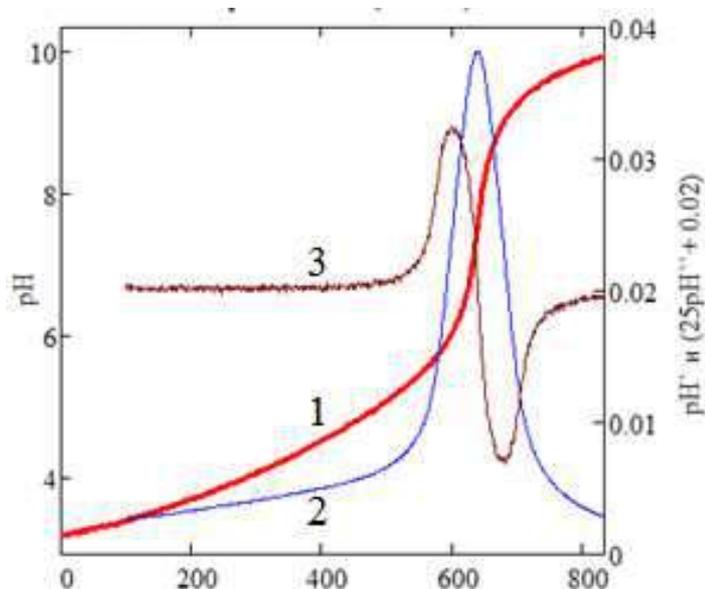


Рисунок 3.50 – Кривая титрования пробы фальсифицированной продукции «Портвейн 72» – 1 и её 2 – первая и 3– вторая производные

Вид кривой титрования пробы фальсифицированной продукции «Портвейн» (рис. 3.50, кривая 1) близок по форме к кривой титрования чистых кислот (например, винной). Резкий скачок титрования и высокое значение рН в области конца титрования говорят о малом разнообразии органических кислот, низких концентрациях фенольных соединений и аминокислот. Также низкое начальное значение рН свидетельствует об отсутствии ассоциатов органических кислот с активными группами других компонентов вина. Первая производная имеет вид узкого пика, расстояние от максимума до минимума на второй производной по времени титрования незначительно (рис. 3.50, кривые 2, 3). Все это свидетельствует о малом разнообразии органических кислот, фенольных соединений и аминокислот, низком качестве винодельческого продукта или его фальсификации.

На рисунке 3.51 приведены кривые титрования проб подлинной винодельческой продукции.

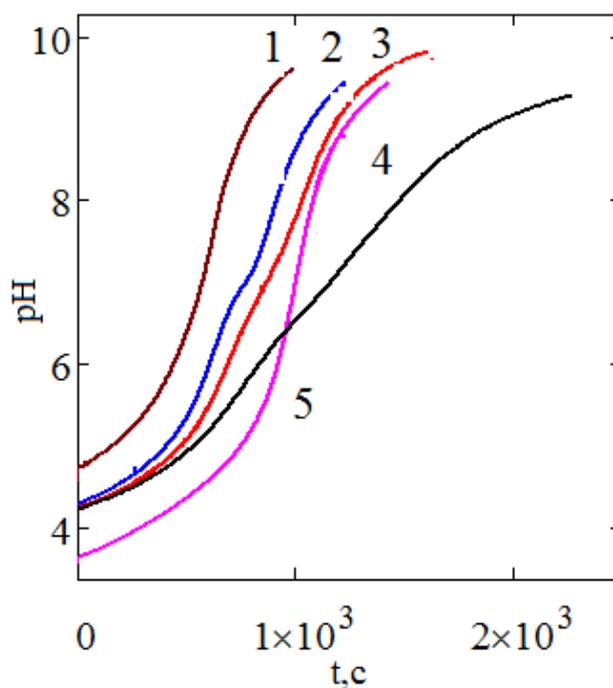


Рисунок 3.51 – Кривые титрования проб подлинной винодельческой продукции: 1 – вино сладкое «Ледяное»; 2 – вино географического наименования сухое красное «Пино Нуар-Мерло», выдержка в дубовой бочке; 3 – вино столовое сладкое красное; 4 – вино географического наименования сухое красное «Саперави», выдержка в дубовой бочке; 5 – вино столовое сухое красное «Саперави»

Для кривых титрования подлинной продукции характерен пологий вид, зависящий от особенностей технологии, с продолжительным скачком титрования (рис. 3.51). Выявлено, чем значительнее отличаются технологии приготовления винодельческой продукции, тем сильнее разнятся формы кривых титрования.

Как видно – рисунок 3.51, кривая 1 (вино сладкое «Ледяное») имеет S-образную непрерывную форму, с плавным изменением рН от 4,7 до 6,0, и ее вид подобен виду кривой титрования столового вина (рис. 3.51, кривая 5).

Следует отметить высокое начальное значение рН на кривые титрования пробы ледяного вина (рис. 3.51, кривая 1), характерное для пониженной концентрации винной кислоты (табл. 3.42). Это объясняется особенностями технологии, связанными с вымораживанием винограда (в виду малой растворимости солей винной кислоты при низких температурах, винная кислота полностью не переходит в виноградное сусло, что приводит к повышению доли яблочной и других кислот, так как их растворимость увеличивается с ростом рН сусла).

Если рассмотреть первую и вторую производные от данной кривой 1 (рис. 3.52), то пик первой производной имеет своеобразный вид. Он плавно возрастает в интервале рН 5–7, затем более круто возрастает до рН 8,5, затем резко спадает до рН 7,0 и более плавно снижается до рН 5,0. Это говорит о том, что на первом участке до рН 5,0 титруются концевые протоны димерных форм, которые более сильно диссоциируют. На участке рН 5,0–7,0 титруются димеры [257–262], содержащие один протон. Если рассмотреть вторую производную, то на ней наблюдается слабый перегиб в интервале рН 6,5, второй перегиб наблюдается при рН 8,0 и совпадает с точкой конца титрования. В области рН 5,0 тоже наблюдается легкий перегиб на второй производной, который связан с титрованием небольшого количества фенольных веществ. Конец титрования пробы ледяного вина (характеризующий наличие аминокислот) произошел при высоком рН 9,0. Таким образом, можно сказать, что вино сбалансировано по кислотам и содержит небольшое количество свободных аминокислот.

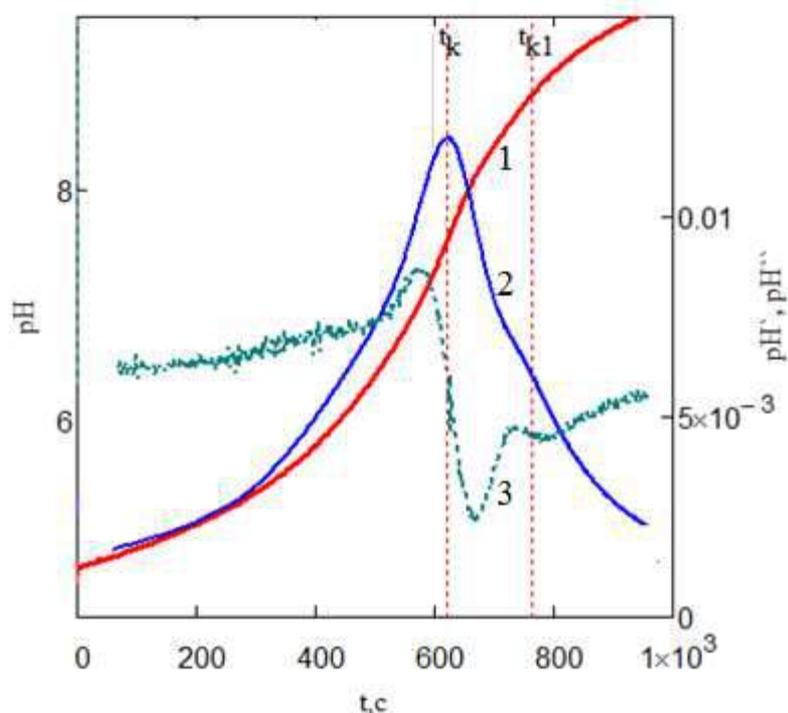


Рисунок 3.52 – Кривая титрования пробы ледяного вина – 1 и её первая – 2 и вторая – 3 производные

На рисунке 3.51 кривая 2 описывает вино географического наименования сухое красное «Пино нуар-Мерло», выдержанное в дубовой бочке. Характерной особенностью данной кривой является ее начало при более низком значении pH 4,2, чем кривая ледяного вина, следовательно, вино содержит более высокую концентрацию винной кислоты, что подтверждается данными таблицы 3.39. Менее крутое изменение pH в процессе титрования свидетельствует о меньшем содержании яблочной кислоты. Далее на кривой наблюдается два скачка титрования. Первый заканчивается при pH 7,0 и связан с дотитрованием кислых форм органических кислот, содержащихся в вине. В окрестностях pH 7,0 происходит титрование сопутствующих кислот, константы диссоциации которых меньше чем  $1 \cdot 10^{-7}$  (это либо кислоты, имеющие фенольную природу, либо аддукты органических кислот с дубильными веществами). Данное наблюдение, очевидно, связано с технологией приготовления вина (продолжительный контакт виноматериала с древесиной дуба). Существенным подтверждением наличия

выдержки вина в дубовых бочках является интенсивное образование светло-коричневого хлопьевидного осадка в области  $pH \geq 7$  в пробе при потенциометрическом титровании кулонометрически генерированным основанием.

На рисунке 3.51 вид кривой 3 (вина столового сладкого красного) похож на вид кривой титрования пробы столового сухого вина (кривая 5), но, как и на кривой 2, наблюдается два незначительно выраженных скачка pH в области близкой к концу титрования. Кривая 3 начинается при pH 4,1, плавно изменяется до pH 4,8, затем начинается подъем кривой до конца титрования. Этот участок по времени титрования занимает около 50 % от всего времени титрования образца вина. Пологость кривой титрования и легкий изгиб кривой при pH 7,0 коррелируют с высоким содержанием фенольных веществ, в т. ч. антоцианов в вине (табл. 3.41), и, одновременно, по нашему мнению, связаны с образованием аддуктов с дубильными веществами.

Особенностью вида кривой титрования 4 – пробы выдержанного вина, приготовленного из винограда сорта «Саперави» с проведением яблочно-молочного брожения на мезге и выдержкой в бочках из французского дуба в течение одного года с последующей выдержкой в бутылке не менее 6 месяцев (рис. 3.51), является её значительное отличие от кривых 2, 3 и 5. Как видно (рис. 3.51, кривая 4) титрование начинается при pH 4,1, имеет более пологий вид по сравнению с другими кривыми и слабо выраженный, а точнее сильно растянутый интервал скачка титрования. Производная от кривой 4 имеет два скачка (рис. 3.53), и ее максимум (первый скачок титрования) приходится на pH 6,0. Второй скачок наблюдается в окрестностях pH 7,8. Следует отметить, что вид этой кривой 4 существенно отличается от вида кривой 5 (рис. 3.51), которая соответствует титрованию пробы столового сухого красного вина, приготовленного из винограда того же сорта «Саперави».

По нашему мнению, пологий вид кривой титрования и наличие двух максимумов на производной (рис. 3.53) связаны с очень высокой концентрацией фенольных веществ и антоцианов (табл. 3.41).

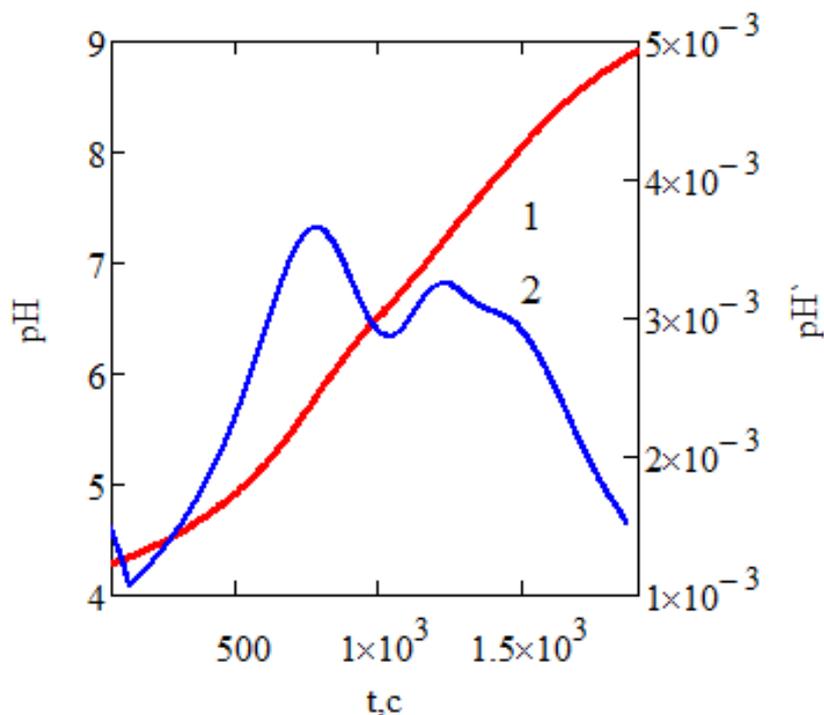


Рисунок 3.53 – Кривая титрования пробы вина географического наименования сухого красного выдержанного «Саперави» – 1 и её производная – 2

На рисунке 3.54 приведены кривые титрования трех образцов вин, полученных по разным технологиям: вина географического наименования сухого красного с выдержкой виноматериалов в дубовых бочках (кривая 1), вина столового сладкого красного (кривая 2) и вина ликерного «Кагор», полученного путем дробного спиртования мезги с выдержкой виноматериалов в дубовых бочках (кривая 3). Как видно кривые титрования отличаются по внешнему виду, по которому прослеживается связь с концентрацией фенольных веществ (табл. 3.41) – чем более пологая кривая титрования, тем больше концентрация фенольных веществ, в том числе и антоцианов.

Так как фенольные соединения играют значительную роль в формировании качества вин, особенно полученных из винограда красных сортов, и, по нашему мнению, оказывают влияние на вид кривых титрования, то представляло интерес провести анализ спектральных характеристик, изученных образцов винодельческой продукции по приведенной ниже методике.

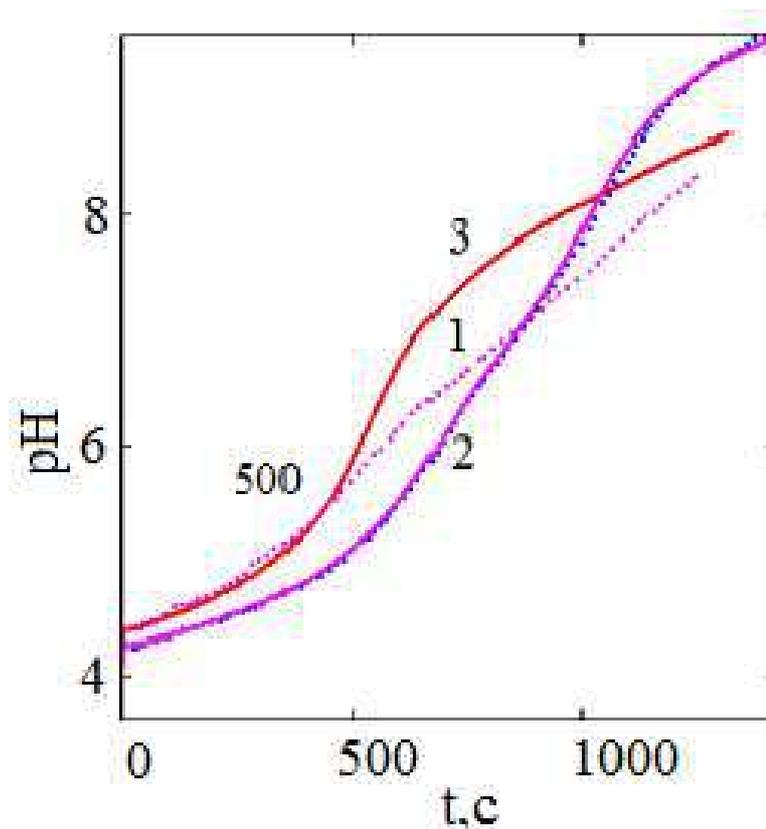


Рисунок 3.54 – Кривые титрования проб винодельческой продукции: 1– вино географического наименования сухое красное выдержанное, 2 – вино столовое сладкое красное, 3 – вино ликерное «Кагор»

На рисунке 3.55 приведено сравнение спектров образцов винодельческой продукции: напитка винного «Кагор» с выдержкой виноматериалов в дубовых бочках (кривая 1), вина столового сладкого красного, полученного без контакта виноматериала с дубом, (кривая 2) и вина ликерного «Кагор» – с выдержкой виноматериалов в дубовых бочках (кривая 3).

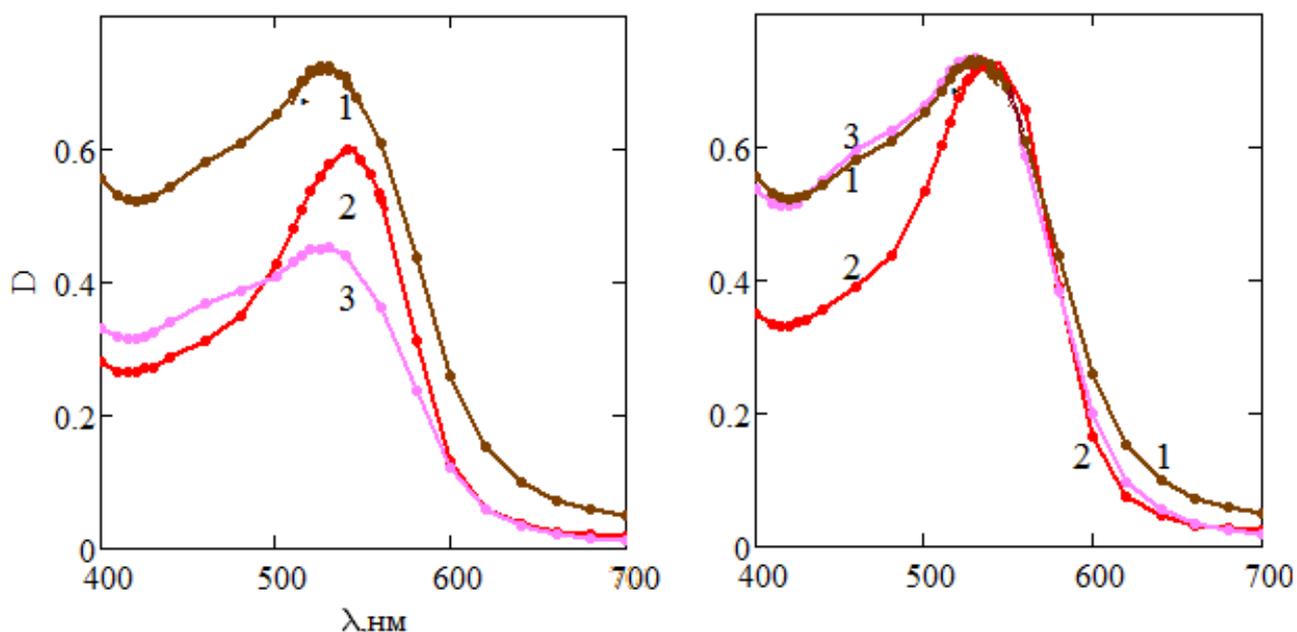


Рисунок 3.55 – Спектры поглощения проб винодельческой продукции: 1– напиток винный «Кагор» (выдержка в дубе), 2 – вино столовое сладкое красное «Кагор Канонический», 3 – вино ликерное «Кагор»

На кривых видно, что максимум поглощения для всех трех образцов наблюдается при длине волны 520 нм, что соответствует мальдивину. При всех длинах волн от 400 до 700 нм наибольшую оптическую плотность имеет напиток винный «Кагор» (рис. 3.55, кривая 1). В то же время при длине волны 420 нм оптическая плотность для вина столового красного сладкого (рис. 3.55, кривая 2) значительно ниже, чем для образцов продукции, в технологии которых была выдержка в дубовой бочке. Таким образом, подтверждается, что сглаженный скачок на кривых титрования, или сильно растянутая волнообразная область (рис. 3.55, кривые 1, 3) характерны для винодельческой продукции с выдержкой в дубовой бочке.

Спектры поглощения вин 1 и 3 (рис. 3.55) подобны на всей протяженности и совпадают, если все точки кривой 3 умножить на постоянный коэффициент, определенный по формуле  $D_1/D_3$ . Такое наблюдение подтверждает выдержку в дубовой таре, а отличие высоты спектров связано с географическими особенностями производства данной продукции. Кривая 2 при умножении на

коэффициент пропорциональности, определяемый как отношение  $D_1/D_2$ , приводит к совпадению кривых 1, 2, 3 только при длинах волн  $\geq 520$  нм, а на интервале 400 – 500 нм лежит значительно ниже. Следовательно, спектр отвечает наложению спектров нескольких независимых компонентов.

Для разделения данных компонентов нами был проведен математический анализ спектра поглощения с построением отдельных спектральных кривых присутствующих компонентов, включая мальвидин. На рисунке 3.56 приведены индивидуальные спектры поглощения двух образцов столовых красных вин: сладкого и сухого [280].

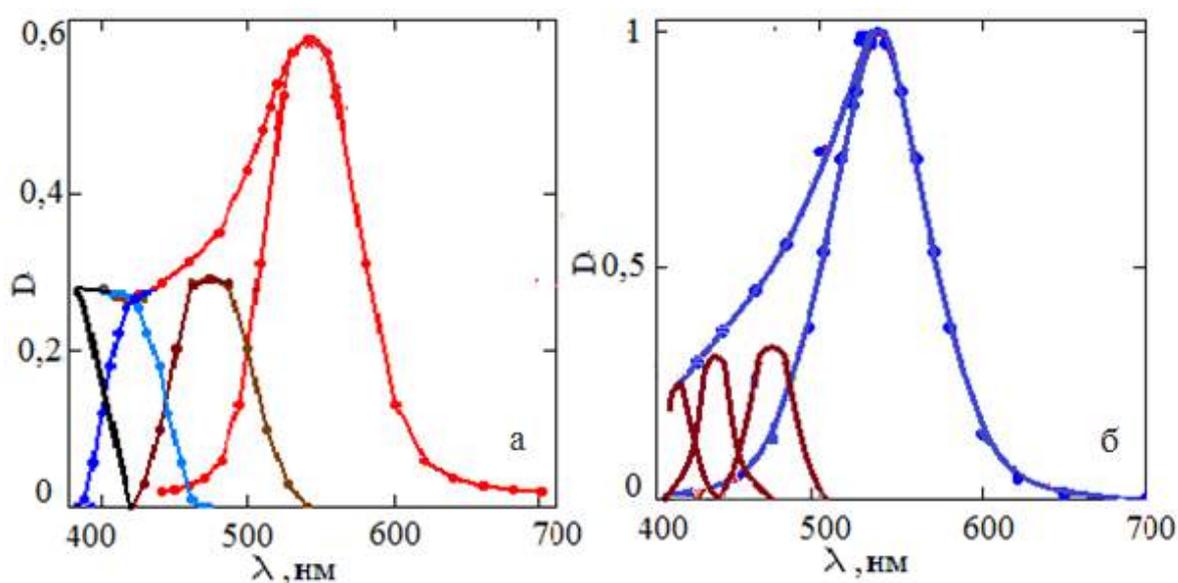


Рисунок 3.56 – Индивидуальные спектры поглощения красящих компонентов образцов: а – вина столового сладкого красного; б – вина столового сухого красного

Из рисунка 3.56 видно, что спектр поглощения получается сложением спектров отдельных компонентов. Установлено, что компоненты с поглощением в области 400 – 500 нм имеют больший вес при выдержке виноматериалов в дубовой бочке. Таким образом, комбинированное применение результатов потенциметрической титриметрии кулонометрически генерированным основанием и анализа спектральных характеристик объектов исследований

позволяет подтвердить выдержку вина в дубе по сглаженному скачку на кривых титрования и большому весу компонентов с поглощением в области 400 – 500 нм.

В результате обработки массива экспериментальных данных физико-химических показателей различных типов винодельческой продукции, выявлены корреляционные связи между органолептическими характеристиками продукции и новыми критериями, получены базы данных и составлены методики для решения различных задач в области оценки качества винодельческой продукции.

В основу методик положены расчетные способы обработки регистрируемых в цифровом формате потенциометрических кривых титрования с кулонометрической генерацией основания. Применение цифрового формата позволило оперативно и объективно определить массовую концентрацию общих и титруемых кислот, получить дополнительную информацию об активной кислотности, буферной емкости, содержании калия, зольности, наличии аминокислот, степени разведения, отношении содержания титруемых кислот к общей кислотности в анализируемой продукции. Комбинированный анализ данных математической обработки кривых титрования исследуемых проб с нахождением производных, выделенные критерии и установленные диапазоны для подлинной и высококачественной продукции, результаты спектральных исследований позволяют определять преобладающую кислоту, разнообразие кислот, выявлять наличие или отсутствие ассоциатов органических кислот с активными группами других компонентов продукции, тип вина, особенность его технологии, в том числе выдержку в контакте с древесиной дуба, «Ледяное» вино, обнаруживать фальсификат, подтверждать подлинность.

Так как кривая титрования отображает образ конкретного вина, то сравнение кривых титрования, полученных производителем (рис. 3.57, кривая 1), с кривыми титрования, полученными контролирующим органом (рис. 3.57, кривая 2), должны совпадать. Степень совпадения (подлинности) можно установить по коэффициенту корреляции ( $r$ ), тангенсу наклона между текущими значениями  $pH_1$  и  $pH_2$ , полученными производителем и контролирующим органом в одинаковых

условиях ( $i$ ,  $mA = \text{const}$ ; одинаковый временной интервал; одинаковый объем пробы и т.д.) и построенными в координатах  $pH_1 - pH_2$ . Оба параметра должны быть близки к 1 (рис. 3.57). Для иллюстрации данного положения приведем результаты титрования образца столового сухого красного вина, полученные в условиях воспроизводимости. Установление аутентичности продукции одного наименования и одного производителя предложено подтверждать по близости значений коэффициентов аутентичности ( $K_{\text{аут}}$ ), рассчитываемым по формулам (3.30 и 3.31):

$$K_{\text{аут}1} = \frac{1}{\sqrt{(n-1) \cdot n}} \cdot \left[ \sum \sqrt{\left(\frac{pH_2}{pH_1}\right)^2} \right]. \quad (3.30)$$

$$K_{\text{аут}2} = \frac{1}{\sqrt{(n-1) \cdot n}} \cdot \left[ \sum \sqrt{\left(\frac{pH_1}{pH_2}\right)^2} \right]. \quad (3.31)$$

Здесь  $K_{\text{аут}}$  – коэффициент аутентичности,  $n$  – число точек,  $pH_1$  и  $pH_2$  текущие значения на кривых титрования пробы продукции, полученных производителем (индекс 1) и заинтересованной стороной (индекс 2) в одинаковых условиях (сила тока  $I$  (mA) = const; равный временной интервал; одинаковый объем пробы и т.д.). Если один из коэффициентов аутентичности равен  $1+2\sigma$ , то второй – равен  $1-2\sigma$ , модуль разности  $|K_{\text{аут}1}-K_{\text{аут}2}| = 4\sigma$ , сумма  $K_{\text{аут}1}+K_{\text{аут}2}=2$ ,  $\sigma$  рассчитывают по формуле (3.32):

$$\sigma = \frac{1}{4 \cdot \sqrt{(n-1) \cdot n}} \cdot \left[ \sum \sqrt{\left(\frac{pH_2}{pH_1} - 1\right)^2} + \sum \sqrt{\left(\frac{pH_1}{pH_2} - 1\right)^2} \right]. \quad (3.32)$$

Если  $K_{\text{аут}1}+K_{\text{аут}2} > 2$ , то вина не аутентичны.

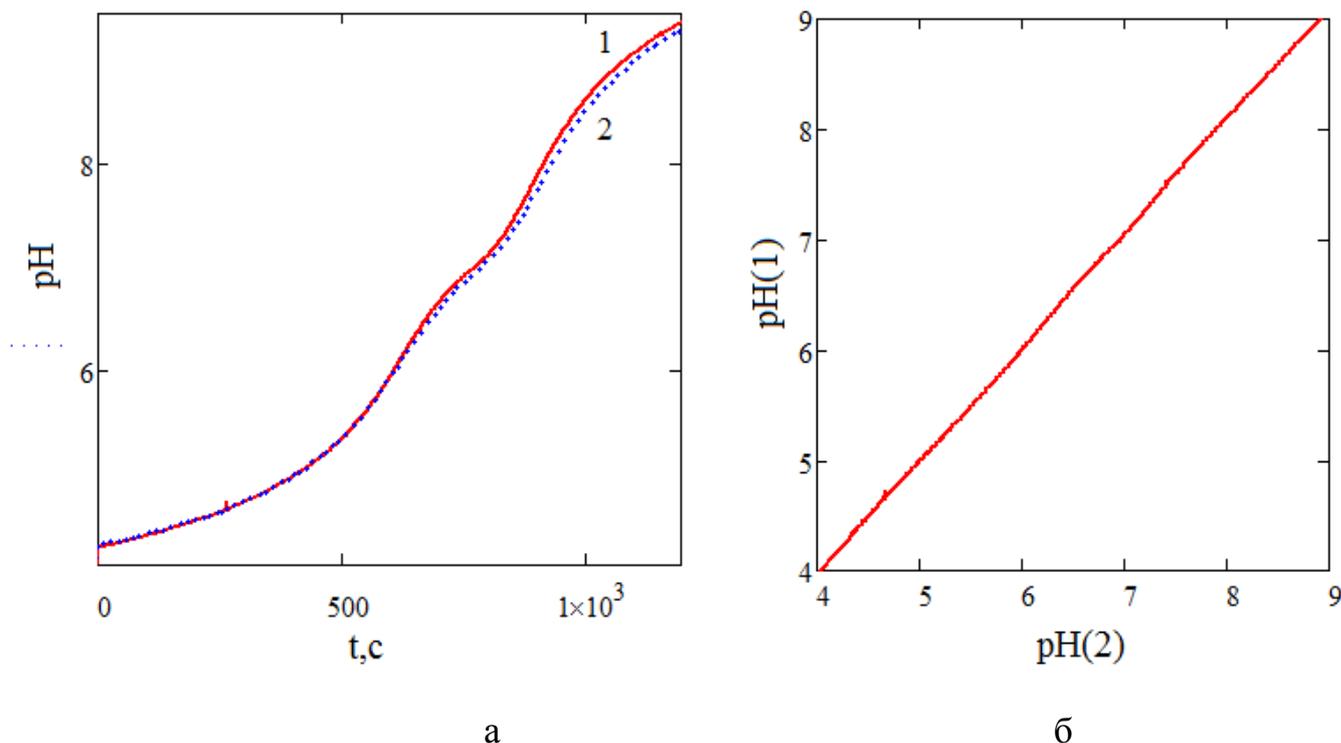


Рисунок 3.57 – Кривые титрования столового сухого красного вина «Пино нуар», полученные в двух лабораториях в условиях воспроизводимости (а), и корреляция между результатами (б):  $R^2 = 0,9998$ ; наклон = 1,013

Преимуществом разработанных методик являются высокоинформативный интегральный анализ, достоверность (относительная погрешность косвенно определяемых величин не превышает 10 %), исключение влияния оператора и необходимости стандартизации растворов, замена большого числа трудоемким анализов, каждый из которых позволяет определить только один показатель качества, высокой экономичности, достижение технологических и экономических эффектов.

Анализ уравнений 3.30–3.32 и примеры их применения даны в приложении Д.

### 3.8 Исследование кислотно-основных взаимодействий в модельных системах важнейших органических кислот винодельческой продукции

#### 3.8.1 Монокарбоновые кислоты

Как следует из работы [281] муравьиная и уксусная кислоты представляют собой растворители, в которых существенную роль играют межмолекулярные водородные связи. Особенности указанных кислот определяются строением их молекул (рис. 3.58). Значения межъядерных расстояний и углов для этих кислот взяты из работ [282, 283]. На основании изучения ИК-, ЯМР-спектров и дифракции электронов [284] показано, что в газообразном состоянии муравьиная кислота находится преимущественно в форме циклических димеров.

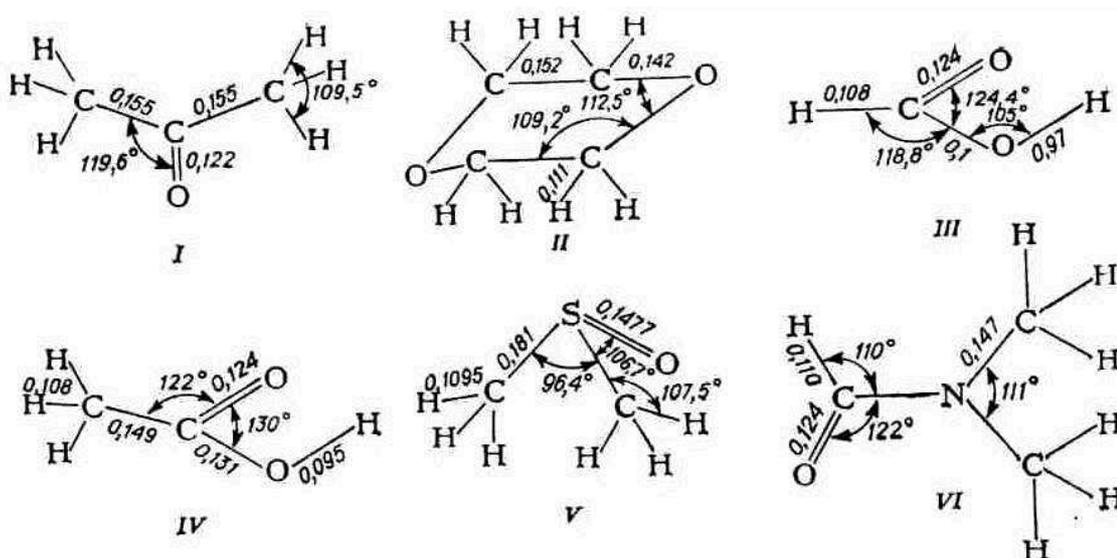


Рисунок 3.58– Схемы строения молекул ацетона (I), диоксана (II), муравьиной (III) и уксусной (IV) кислот, ДМСО (V) и ДМФА (VI) (расстояние в нм)

Исследование ИК-спектров жидкой муравьиной кислоты не дало однозначного ответа о ее структуре [285]. Однако предполагается, что в жидком состоянии имеются линейные ассоциаты из молекул кислоты. Фактор ассоциации муравьиной кислоты равен 3,6 при 293,15 К. Она обладает, как протон-донорными, так и протон-акцепторными свойствами. В газообразном состоянии уксусная кислота также находится, главным образом, в виде димеров [286]. В

жидкой фазе уксусная кислота образует сложную смесь кольцевых димеров, мономеров и цепочечных ассоциатов, находящихся в динамическом равновесии [287].

По анализу [195] кривых зависимостей температуры замерзания растворов от состава и плотности растворов от концентрации монокарбоновых кислот установлено, что уксусная кислота вызывает структурирование воды в четырех молекулярные ассоциаты, а присутствие муравьиной кислоты приводит к гексомолекулярной структуре воды, в ассоциатах которой водородные связи энергетически равноценны (приложение Ж).

Водородные связи между ассоциатами воды менее прочные и их количество меньше, чем внутри ассоциатов, что позволило рассматривать установленные образования воды в качестве макромолекул.

Данные макромолекулы с димерами изученных кислот в растворах образуют узлы с водородными связями («молекулярные комплексы»), и плотность растворов в этих узлах равна сумме плотностей воды и чистой кислоты, что является доказательством взаимного проникновения квазирешеток как воды, так и кислоты друг в друга.

Проведенными экспериментами установлено, что решетку воды разрушает сильное внешнее магнитное поле (ЯМР), изменяя ее на практически линейную, что подтверждает значительное влияние спиновой энергии на решетку воды (приложение Ж) [195, 288].

С увеличением температуры происходит повышение потенциальной и кинетической энергий системы, это приводит к снижению взаимодействий между ассоциатами воды (за счет кинетической составляющей), а высвободившиеся валентности расходуются на дополнительное образование внутримолекулярных связей (за счет потенциальной составляющей).

Полученные результаты косвенно подтверждают литературные данные [289, 290], из которых следует, что муравьиная и уксусная кислота, как в

кристаллическом, так и газообразном состоянии (до 250 °С) существуют в димеризованном состоянии.

Проведенные исследования показали, что димеры уксусной и муравьиной кислот в водных растворах доминируют. Кроме того, общепринятая схема взаимодействия между карбоксильными группами и молекулами воды, на наш взгляд [195, 288], не полно показывает процесс гидратации. Более вероятно, что молекулы воды не способны энергетически разорвать водородные связи между карбоксильными группами, образующими внутреннее кольцо ассоциата (димера) кислоты, и, следовательно, не могут образовывать мостики (ковалентные связи) через карбоксильные группы. Согласно литературным данным [289], в газовой фазе распад димеров муравьиной и уксусной кислот полностью происходит при энергии  $E = RT$ , равной 4,4 кДж/моль (без учета энергии, которая необходима для перевода жидкой фазы в паровую), или при температуре 250 °С. Это доказывает, что димеры уксусной и муравьиной кислот связаны более прочными водородными связями, чем вода, так как все водородные связи воды в парообразном состоянии (100 °С) разорваны, то есть, вода, имея на несколько килокалорий менее прочную связь, не способна разорвать кольцо димеров рассматриваемых кислот. Если рассматривать энергию теплового движения в жидкостях, а именно ее значение, то при 25 °С оно менее  $8,14 \times 298 = 2,43$  кДж/моль, что значительно ниже ее значения водородной связи, т.е. ниже величины энергетического барьера, требуемого для разрыва этой связи. Анализом ИК- спектров показано, что величина энергии колебаний протонов от карбоксильных групп находится в диапазоне  $28 \div 45$  кДж/моль, что значительно больше энергии теплового движения. Исходя из того, что энергия колебаний одной водородной связи молекул воды примерно находится в таком же интервале, надо полагать, что полимерная цепочка молекул воды содержит не менее семи молекул, и тепловым движением будут разрушаться цепочки, в составе которых больше молекул.

Сравнение кислотно-основных свойств моно-, ди- и некоторых окси-

карбоновых кислот жирного ряда (табл. 3.45 – 3.46, [291]) показывает, что константы диссоциации уксусной и следующих за ней кислот имеют близкие значения, а сами кислоты являются слабыми. Такая же тенденция наблюдается и для двухосновных кислот, начиная с янтарной для первой константы ионизации, а для ионизации по второй ступени близость констант наблюдается для малоновой кислоты с ее последующими гомологами.

Таблица 3.45 – Сравнение констант ионизации моно- и дикарбоновых кислот жирного ряда

Дикарбоновая кислота, формула	Константа диссоциации при 25°C, моль/дм <sup>3</sup>		Монокарбоновая кислота, формула	Константа диссоциации при 25°C, моль/дм <sup>3</sup>
	Ka <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Ka <sub>2</sub> · 10 <sup>5</sup>		Ka <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>
щавелевая HOOC–COOH	5620	5,89	муравьиная НСООН	17,7
малоновая HOOCCH <sub>2</sub> COOH	167	0,22	уксусная СН <sub>3</sub> СООН	1,75
янтарная HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	6,89	0,247	пропионовая СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СООН	1,34
глутаровая HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	4,58	0,380	масляная СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> СООН	1,54
адипиновая HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	3,82	0,387	валериановая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> СООН	1,56
пимелиновая HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	3,28	0,377	капроновая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> СООН	1,40
пробковая HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	3,04	0,395	энантовая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> СООН	1,42
азелаиновая HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	2,81	0,385	изомасляная (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СНСООН	1,44
себациновая HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	2,38	0,260	пивалиновая (СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ССООН	0,89
среднее значение	3,83	0,331		1,42
стандартное отклонение	1,41	0,07		0,23

Наличие данных закономерностей привело авторов работы [195] к выводу,

что, как в неводных растворах, так и в водных все эти кислоты находятся в виде димеров (ассоциатов с прочной водородной связью между карбоксильными группами) и ионизируются по двум (монокарбоновые) и четырем ступеням (дикарбоновые). В ряду монокарбоновых кислот муравьиная кислота является на порядок более сильной, чем остальные кислоты. Это явление можно объяснить тем, что формально заряд карбоксильного атома углерода равен минус двум ( $1^+ + 3^- = 2^-$ ), а у других кислот он равен минус трем ( $1^0 + 3^- = 3^-$ ), это значительно снижает силу взаимодействия протонов с кислородными атомами карбоксильных групп.

Таблица 3.46 – Сравнение констант ионизации моно- и дикарбоновых кислот, содержащих ряд функциональных групп

Дикарбоновая кислота, формула	Константа диссоциации при 25°C, моль/дм <sup>3</sup>		Монокарбоновая кислота, формула	Константа диссоциации при 25°C, моль/дм <sup>3</sup>
	Ka <sub>1</sub> × 10 <sup>5</sup>	Ka <sub>2</sub> × 10 <sup>5</sup>		Ka <sub>1</sub> × 10 <sup>5</sup>
янтарная HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	6,89	0,247	хлоруксусная CH <sub>2</sub> ClCOOH	140
яблочная HOOCCH(OH)(CH <sub>2</sub> )COOH	35	0,89	дихлоруксусная CCl <sub>2</sub> HCOOH	5000
винная HOOC(CH)(OH)(CH)(OH)COOH	130	3,0	трихлоруксусная CCl <sub>3</sub> HCOOH	20000
малеиновая HOOC(CH)=CHCOOH	1200	0,060	пропионовая CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1,34
фумаровая HOOC(CH)=CHCOOH	93	4,2	молочная CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	15
			акриловая CH <sub>2</sub> =CHCOOH	5,5

Наличие у углеродных атомов заместителей, обладающих электроноакцепторными свойствами, также уменьшает эффективный

отрицательный заряд на атоме углерода карбоксильной группы, что приводит к увеличению силы кислоты (табл. 3.46). Следует отметить, что наличие димерных форм кислот в водных растворах изучали многие авторы различными методами [282, 283, 285, 289, 292–305], но только в наших работах [195, 260, 261, 288, 306, 307] было постулировано и экспериментально установлено наличие устойчивых димерных форм различных кислот даже при  $c \leq 1 \cdot 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>. Для обоснования данного предложения было проведено исследование кислотно-основных равновесий ряда моно- и дикарбоновых органических кислот, как в разбавленных водных растворах, так и в растворах, содержащих большую концентрацию индифферентного электролита для поддержания постоянной ионной силы. Последнее дало возможность считать активности компонентов изучаемых кислот постоянными, неизменяющимися в процессе титрования.

На основании анализа литературных данных и обработки кривых титрования в работе [195] показано, что уксусная и муравьиные кислоты, их соли состоят из димеров и титруются по двум ступеням, как двухосновные. Для исследования кислотно-основных равновесий в водных растворах монокарбоновых кислот была предложена модель кислотно-основных равновесий в водных растворах димеров монокарбоновых кислот.

Математическое описание данной модели и ее анализ [195]:

схема последовательной ионизации димерных форм кислоты (уравнение 3.30):



Исходные положения и анализ схемы (3.30):

$$\frac{c_{\text{HA}}}{2} = [\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-] + [\text{A}_2^{2-}] - \text{материальный баланс;}$$

$$B = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}_2^-] + 2 \cdot [\text{A}_2^{2-}]$$

– правило электронейтральности;

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}_2^-]}{[\text{H}_2\text{A}_2]} - \text{выражение для первой константы диссоциации;}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [A_2^{2-}]}{[HA_2^-]} - \text{выражение для второй константы диссоциации};$$

решив совместно приведенные уравнения, и сделав замену  $Y = c_{HA} / 2B$ , получим (3.31):

$$Y \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right) = \frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}, \quad (3.31)$$

В одной из наших работ [195] было установлено, что функция  $Y$  линейно зависит от концентрации  $[H^+]$ . Это возможно при условии, что  $K_{a1} = 4K_{a2}$ . Действительно, если заменить  $K_{a2}$  на  $K_{a1}$  и сократив подобные члены, то уравнение (3.31) получим в виде (3.32):

$$Y = \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{1}{2}; \quad (3.32)$$

Как видно из уравнения (3.32) при  $Y = 1$ ,  $K_{a1} = 2[H^+]$ , поэтому  $K_a = K_{a1} / 2 = 2K_{a2}$ . Здесь  $K_a$  – классическая константа ионизации (точка полунейтрализации) монокарбоновой кислоты. Хотя в уравнение (3.32) входит одна константа, но интенсивность диссоциации кислоты до момента полунейтрализации происходит со значительно большей силой, чем после прохождения точки полунейтрализации, что связано с наличием второй константы, которая по силе слабее первой в четыре раза ( $K_{a1} : K_{a2} = 1 : 4$ ). Карбоксильные протоны исходного димера слабой кислоты связаны водородными связями в кольцо, в котором каждый протон образует валентную связь с одним атомом кислорода, и образуют водородную связь с другим. При удалении первого протона, второй протон остается между двумя атомами кислорода и образует значительно более прочную связь (рис. 3.59):

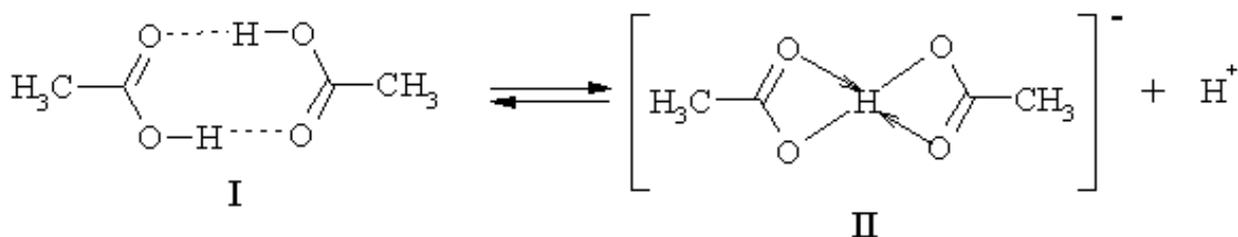
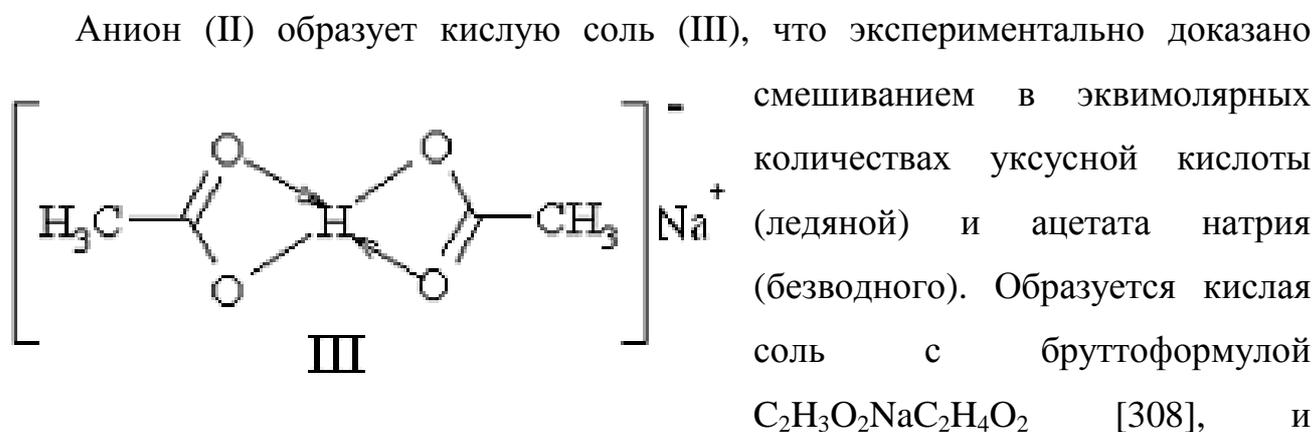
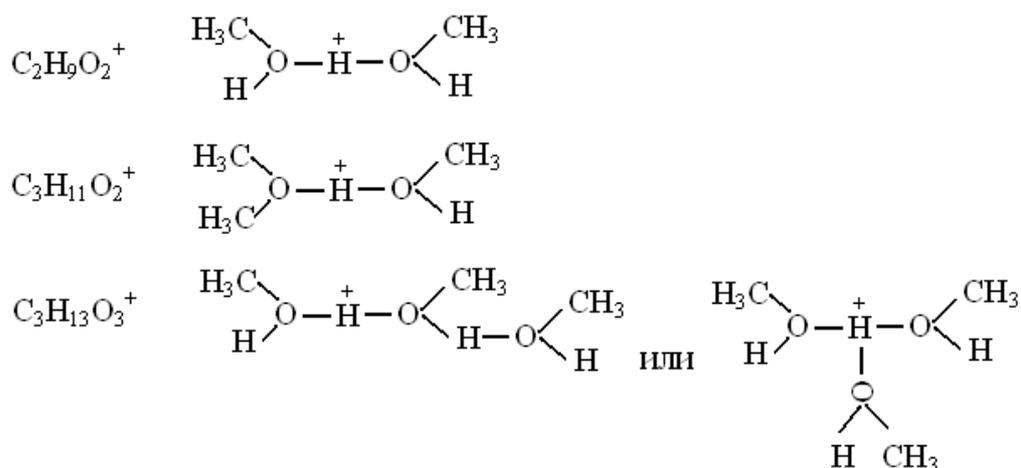


Рисунок 3.59 – Схема ионизации по первой ступени димерной формы уксусной кислоты



происходит выделение тепла, что доказывает прохождение экзотермической реакции. Полученная соль является кристаллическим веществом, которая при нагревании плавится, при температуре свыше  $200^\circ$  диспропорционирует на уксусную кислоту и среднюю соль.

Структуры, подобные II и III, обнаружены методом ионного циклотронного резонанса (ИЦР) для ряда органических молекул [309]. Из данной работы следует, что образование иона  $H^+$  приводит к появлению ионов с массой  $M^+$  и появлению ионов с массой  $(2M+1)^+$ , в которых две молекулы сольватируют протон, находящийся между ними. Между  $MH^+$  и  $M$  образуется сильная (25-40 ккал/моль) водородная связь. Например, в ИЦР-спектре метанола при высоком давлении и большом времени нахождения в ячейке, в метаноле обнаружены следующие структуры [310]:



Также дополнительным фактором наличия димеров уксусной кислоты является их наличие, как в твердом, так и в парообразном состоянии. Как показано в работе [289] распад димеров происходит при температуре выше 250 °С. Изменяя температуру паров монокарбоновых кислот, авторам удалось определить геометрические параметры как мономерной, так и димерной формы (табл. 3.47, [289]).

Таблица 3.47 – Геометрические параметры молекул мономеров и димеров карбоновых кислот

Параметр	Пропионовая кислота		Уксусная кислота		Муравьиная кислота	
	$C_2H_6COOH$	$(C_2H_5COOH)_2$	$CH_3COOH$	$(CH_3COOH)_2$	$HCOOH$	$(HCOOH)_2$
$O-H$	—	—	—	—	0,984(24)	1,036(17)
$H_2C-C$	1,543(10)	1,547(15)	—	—	—	—
$H_3C-C$	1,518(10)	1,518(10)	1,520(5)	1,506(5)	—	—
$C-O$	1,367(4)	1,329(8)	1,364(3)	1,334(4)	1,361(3)	1,323(3)
$C=O$	1,211(3)	1,232(6)	1,214(3)	1,231(3)	1,217(3)	1,220(3)
$O \cdots H - O$	—	2,71(1)	—	2,68(1)	—	2,703(7)
$\angle OC=O$	122,1(0,8)	123,7(1,7)	122,8(0,5)	123,4(0,5)	123,4(0,5)	126,2(0,5)
$\angle CCO$	111,2(0,8)	113,4(1,6)	110,6(0,6)	113,0(0,8)	—	—

### Уксусная и муравьиная кислоты

При изучении поведения монокарбоновых кислот в разбавленных растворах применяли трехзвенную ячейку с одновременной оценкой прецизионности в условиях повторяемости для подтверждения возможности применения последней. Кривые титрования кулонометрически генерированным основанием ( $I = 10$  мА), полученные с применением трехзвенной ячейки равных объемов трех проб уксусной (муравьиной) кислоты показаны на рисунке 3.60 [254].

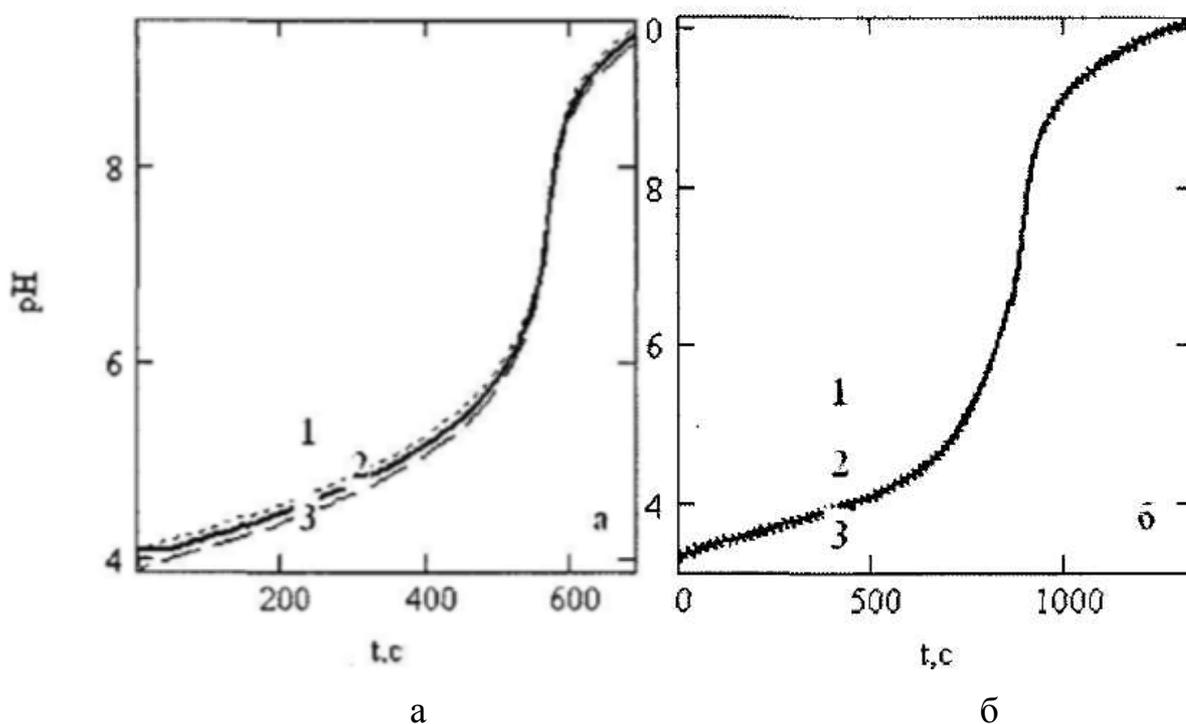


Рисунок 3.60 – Кривые титрования 50,00 см<sup>3</sup> уксусной (а), муравьиной (б) током 10 мА в трёхзвенной ячейке. 1, 2, 3 – номера измерительных каналов

Результаты обработки данных титрования показали, что максимальное отклонение единичной кривой от средней кривой титрования менее 0,05 единицы pH в любой точке на изучаемом интервале.  $r$  (коэффициент корреляции) между средней кривой (0) и единичными кривыми титрования проб уксусной кислоты соответственно равен:  $r(1, 0)$  и  $r(2, 0) = 0,9999$ ;  $r(0, 3) = 0,9998$ , между единичными кривыми –  $r(1, 3) = 0,9994$ , а для проб муравьиной кислоты коэффициент корреляции  $r = 0,9999$  (рис.3.61).

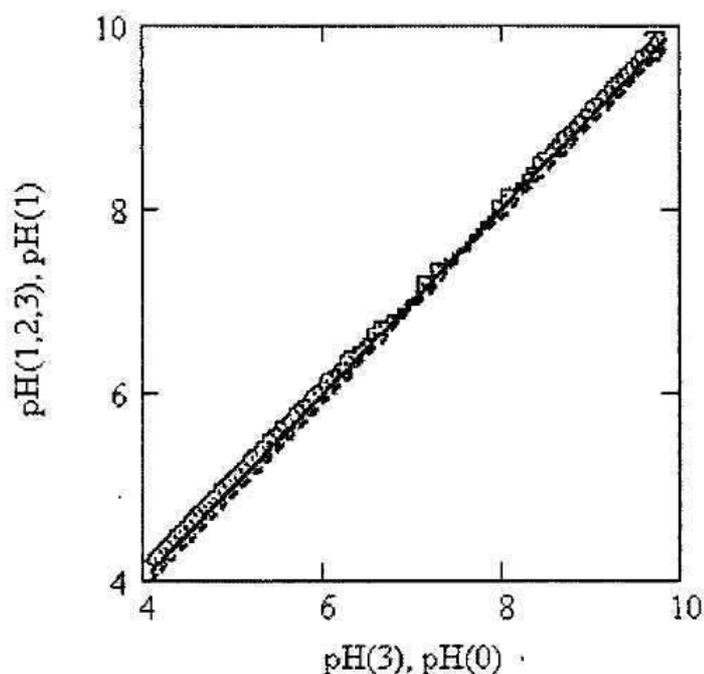


Рисунок 3.61 – Оценка разброса значений pH между единичными кривыми и средней кривой титрования проб уксусной кислоты (кривые 1, 2, 3, рис. 3.60 а)

Размах найденных по кривым титрования концентраций для уксусной кислоты составил от  $1,196 \cdot 10^{-3}$  до  $1,202 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а муравьиной кислоты от  $1,710 \cdot 10^{-3}$  до  $1,716 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, следовательно, результаты параллельного титрования в трехзвенной ячейке с использованием многоканального анализатора имеют узкую прецизионность в условиях повторяемости, что позволяет одновременно анализировать три пробы объекта.

В ходе изучения результатов титрования растворов кислот в выбранных низких концентрациях методом сравнения экспериментальных данных с теоретическими установлено, что монокарбоновые кислоты ведут себя как димеры.

Для уксусной кислоты термодинамическое значение ее константы ионизации  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$  [291]. Учитывая, что при ионной силе 1 моль/дм<sup>3</sup> коэффициент активности ионов водорода близок к единице, была построена

теоретически рассчитанная кривая титрования уксусной кислоты с применением величины  $K_a$  и уравнения (3.33) (рис. 3.62).

$$[H^+] = \frac{-K_a}{2} = \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}, \quad pH = -\lg[H^+] \quad (3.33)$$

Как видно из данных рисунка 3.62 полученные экспериментальная и теоретически рассчитанная кривые титрования отличаются. Согласно виду теоретической кривой (кривая 2, рис. 3.62) уксусная кислота (выбранная концентрация  $c = 1,199$  моль/дм<sup>3</sup>) должна ионизировать на порядок сильнее, чем установлено экспериментально. По кривой, построенной из экспериментальных данных, (кривая 1, рис. 3.62) рассчитана константа диссоциации (рис. 3.63), которая не постоянна и имеет максимум. Когда степень нейтрализации приближается к 0,5, значение константы диссоциации стремится к общепринятому значению.

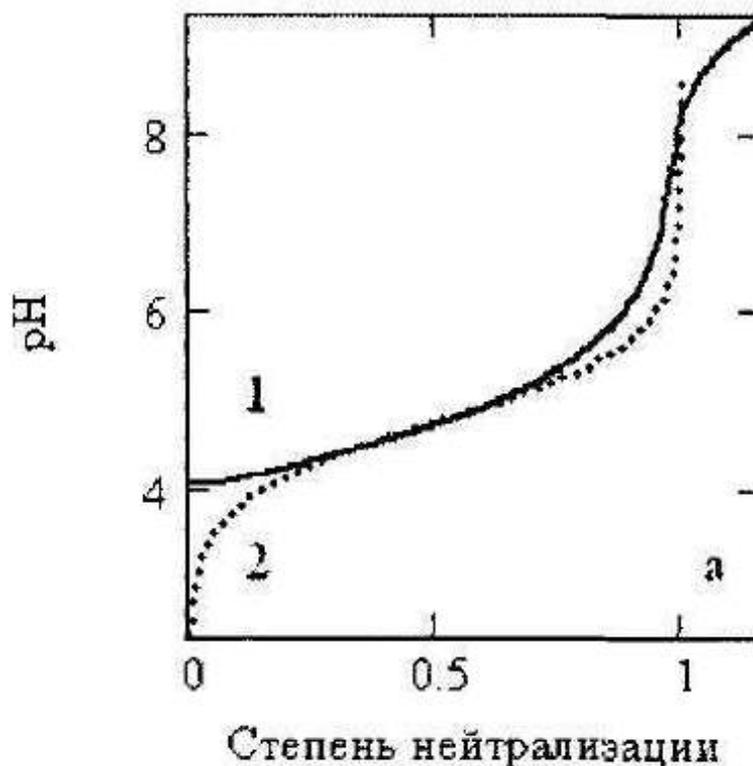


Рисунок 3.62 – Сравнение экспериментальной кривой титрования (1) и теоретически рассчитанной кривой титрования (2) по уравнению (3.33)

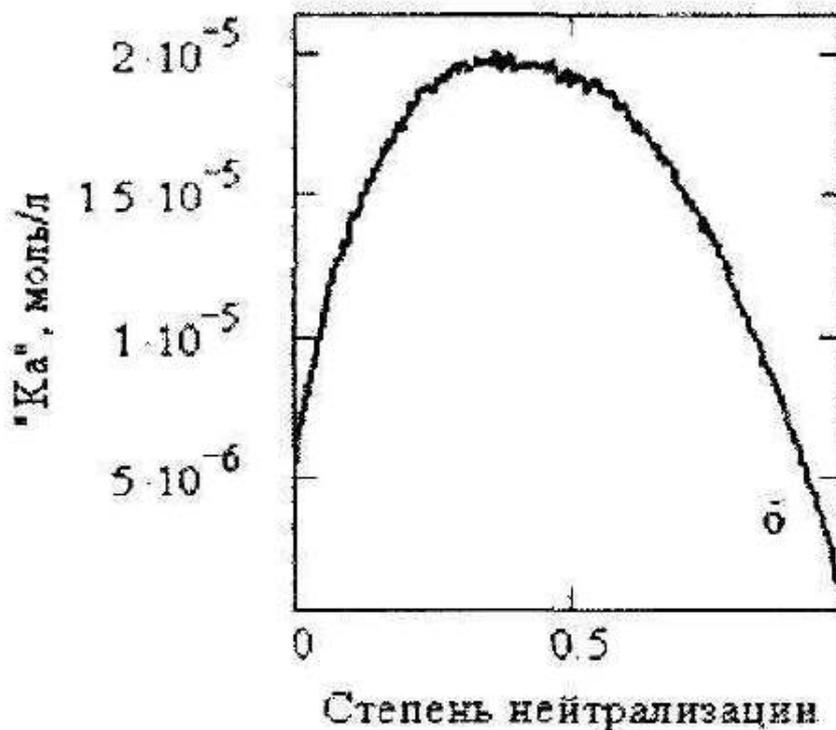


Рисунок 3.63 – Расчет константы ионизации « $K_a$ » по экспериментальным данным рисунка 3.58, кривой 1

Подобное (кажущееся) изменение величин констант ионизации для уксусной и муравьиной кислот по мере титрования было проанализировано нами в работах [195–197, 203, 204, 311] с помощью получаемой преобразованием уравнения (3.33) зависимости (3.34):

$$Y = 0,5 + [H^+]/K_{a1} \quad (3.34)$$

Полученная функция представляет уравнение прямой с наклоном, равным  $1/K_{a1}$ , и величиной отсекаемого на оси  $Y$  отрезка, равным 0,5. Уравнение (3.34) хорошо описывает данные наших экспериментов, что видно из рисунка 3.64. На рисунке 3.64 тангенс угла наклона равен обратной величине констант ионизации уксусной и муравьиной кислот. Значения найденных констант и их сравнение с результатами работ [197, 203, 204] представлены в таблице 3.48.

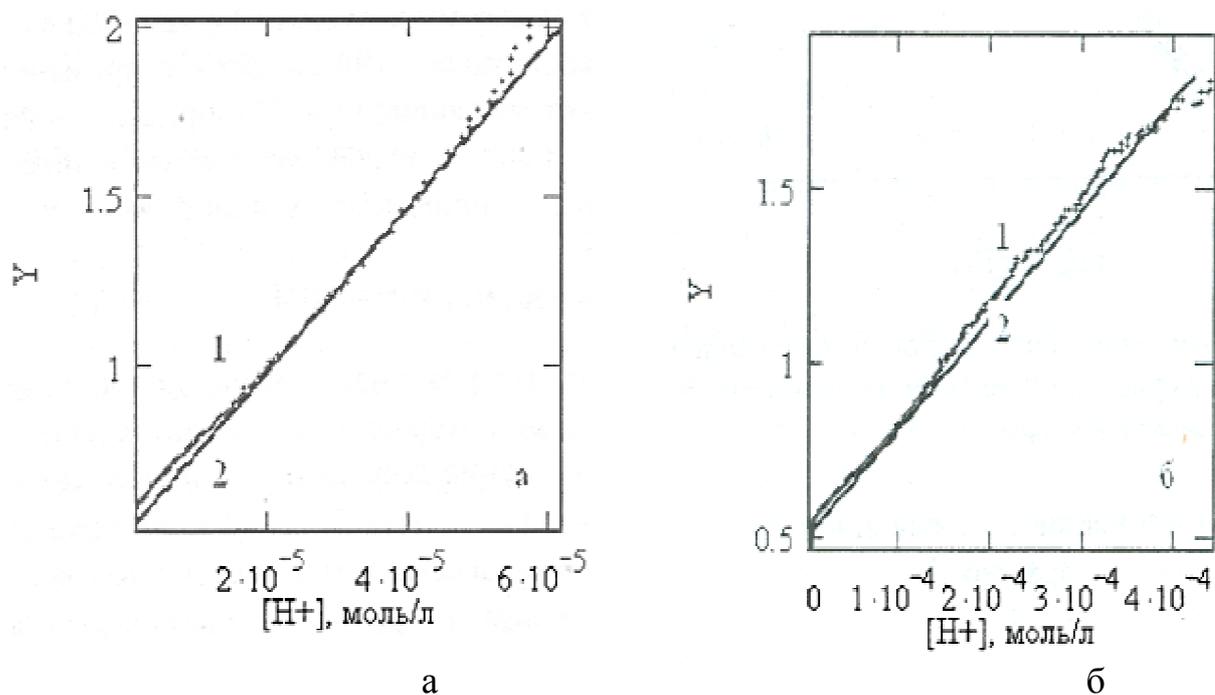


Рисунок 3.64 – Проверка уравнения (3.34). Зависимости построены по усреднённым данным рисунка 3.60: а – уксусная кислота; б – муравьиная кислота; 1 – экспериментальные значения; 2 – теоретические кривые

Таблица 3.48 – Влияние исходных концентраций титруемых кислот и условий эксперимента на величины констант диссоциации уксусной и муравьиной кислот, найденных при одинаковой ионной силе

Кислота	Условия опыта		$K_{a1}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Источник
	концентрация, моль/дм <sup>3</sup>	ионная сила, NaCl, моль/дм <sup>3</sup>		
уксусная	$1,199 \cdot 10^{-3}$	1,0	$(4,1-5,1) \cdot 10^{-5}$	[254]
муравьиная	$1,713 \cdot 10^{-3}$			
уксусная	0,1	1,0	$6,8 \cdot 10^{-5}$	[197, 203, 204]
муравьиная	0,1		$3,2 \cdot 10^{-4}$	

### Молочная кислота

В настоящее время, при производстве красных сухих вин, часто проводят яблочно-молочное брожение (ЯМБ), добавляя в виноматериалы чистые культуры молочнокислых бактерий, в результате чего в готовой продукции содержание молочной кислоты увеличивается [312–314]. Также рекомендуют проводить биологическое кислотопонижение в виноматериалах с повышенным содержанием титруемых кислот при производстве игристых вин [315]. С целью оценки возможного влияния молочной на вид кривых титрования вин, полученных по технологии, предусматривающей ЯМБ, нами проведено титрование молочной кислоты по методике, предложенной в работах [252, 254–255].

Кривая титрования молочной кислоты, как среднее из 16 титрований, приведена на рисунке 3.65.

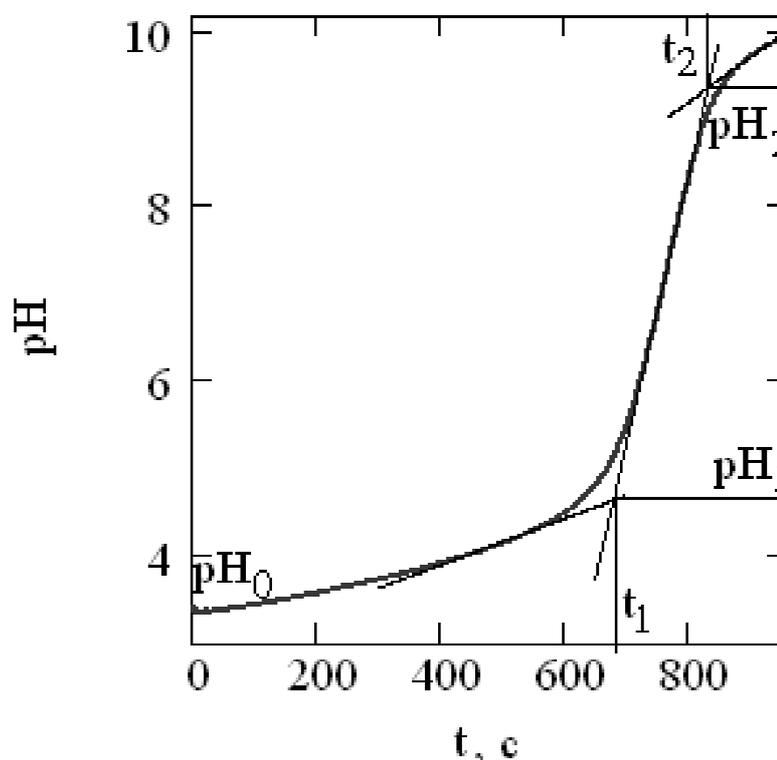


Рисунок 3.65 – Кривая потенциометрического титрования молочной кислоты кулонометрически генерируемым основанием на фоне  $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ KCl}$ , током ( $i$ )  $10 \text{ мА}$

Как видно из рисунка 3.65, кривая зависимости рН от  $t$  ( $t$  – время электролиза) начинается при рН<sub>0</sub>, плавно нарастает до точки с координатами  $t_1$ , рН<sub>1</sub>, потом резко нарастает до точки  $t_2$ , рН<sub>2</sub> (скачок титрования) и затем продолжает плавно нарастать. За время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности, нами принята величина  $t_k = 0,5(t_1+t_2)$ . Следует отметить, что примерно посредине временного интервала от 0 до  $t_1$  наблюдается небольшое изменение наклона зависимости рН от  $t$ . Данное наблюдение косвенно подтверждает, что молочная кислота, как и ряд других одноосновных кислот [195–198, 201, 311], находится в димерной форме и титруется как двухосновная. Значения критических точек (рН<sub>0</sub>, рН<sub>1</sub>, рН<sub>2</sub>,  $t_1$  и  $t_2$ ), характеризующих кривую титрования на рисунке 3.65, приведены в таблице 3.49.

Таблица 3.49 – Критические точки, характеризующие особенности кривой титрования молочной кислоты

рН <sub>0</sub>	рН <sub>1</sub>	рН <sub>2</sub>	рН <sub>2</sub> – рН <sub>1</sub>	$t_1$ , с	$t_2$ , с	$(t_2 - t_1)$ , с	$\Delta\text{pH}/\Delta t$	$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>
3,355	4,67	9,39	4,72	680	834	154	0,031	1,569

В таблице 3.49  $\Delta\text{pH}/\Delta t$  – тангенс угла наклона к точке перегиба кривой на рисунке 3.65. Сравнение данных таблицы 3.49, с аналогичными данными для кривой титрования вин может быть использовано для подтверждения наличия молочной кислоты в вине.

Преобразуем координаты рисунка 3.65 в безразмерные величины по формулам (3.35 и 3.36) и построим новые зависимости (рис. 3.66):

$$h = [\text{H}^+]^1/c; \quad (3.35)$$

$$h(x) = h/(1-x). \quad (3.36)$$

<sup>1</sup> Здесь квадратные скобки означают равновесную концентрацию иона, а знак + его заряд. В дальнейшем выводе они опущены, чтобы усложнить написание формул.

Здесь:  $t$ , с – текущее время электролиза;  $t_1$ , с – время, пошедшее на титрование до начала скачка рН на кривой титрования (рис. 3.65);  $t_2$ , с – время, пошедшее на титрование до окончания скачка рН на кривой титрования (рис. 3.65);  $c$ , моль/дм<sup>3</sup> – концентрация молочной кислоты в ячейке для титрования (мономерная форма);  $h$  – относительная концентрация ионов водорода, поставляемых в раствор молочной кислотой (за вычетом ионов водорода, поставляемых за счет диссоциации воды, Н):

$$[H^+] = 10^{-pH} - \frac{K_w}{10^{-pH}},$$

$h(x)$  – концентрация ионов водорода, отнесенная к остающейся не оттитрованной молочной кислоте;  $x$  – относительная концентрация прогенерированного основания, приходящегося на моль молочной кислоты:  $x = t/t_k$ .

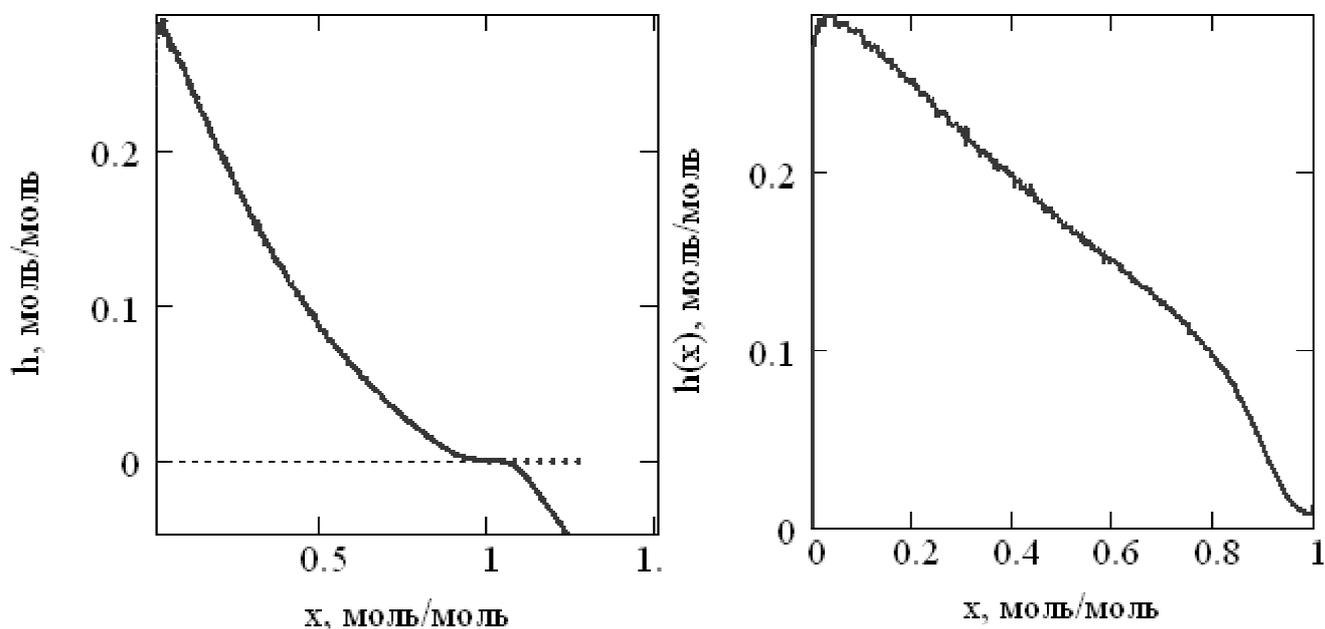
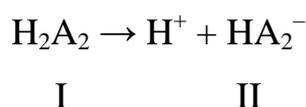


Рисунок 3.66 – Кривые потенциметрического титрования молочной кислоты (данные рис. 3.65) в новых координатах

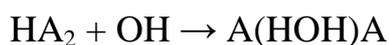
Как видно из данных рисунка 3.66 изначально относительная концентрация водородных ионов составляет примерно 30 % ( $h$  при  $x = 0$ ).  $h$  уменьшается в

процессе титрования и приближается к нулю в окрестностях точек  $x \rightarrow 1 \pm \delta$ . Это значение сохраняется определенное время. Очевидно, достигается равновесие между протонами, поглощаемыми анионами изучаемой кислоты, и, поступающими в результате диссоциации молекул воды.  $h$  принимает отрицательные числовые значения при  $x > 1$  – происходит гидролиз. Следовательно, сродство анионов молочной кислоты к протону больше, чем у воды. На правой части рисунка 3.66 это отчетливо проявляется. По мере приближения к точке эквивалентности  $h(x)$  уменьшается линейно до  $x \approx 0,8$ , затем скорость его уменьшения резко возрастает. Если принять, что молочная кислота и её анионы, как и у уксусной кислоты, существуют в димерной форме, то можно описать механизм диссоциации молочной кислоты следующей схемой:



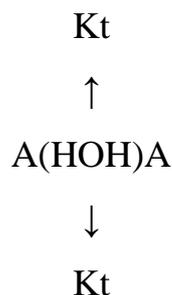
Диссоциация любого протона для частицы  $\text{H}_2\text{A}_2$  равновероятна. Отрыв одного из двух протонов требует энергию  $q$ , превышающую энергию активации протона (разрыв связи), которую он отнимает от второго протона, а значит, для отрыва оставшегося протона потребуется уже удвоенная энергия активации, и диссоциация второго протона будет затруднительна.

В точке близкой к нейтрализации взаимодействие протона с гидроксидным ионом, очевидно, выглядит следующим образом:



Нейтрализация протона происходит внутри димера с образованием молекулы воды, которую связывают два моноаниона. Это стабилизирует дианион  $\text{A}_2$  в виде аквакомплекса и вызовет оттягивание протонов воды от центрального

атома кислорода, с появлением на нем отрицательного заряда. Поэтому средняя соль, возможно, имеет вид комплекса:



Далее полагая, что по аналогии с уксусной кислотой, молочная кислота и её анионы существуют в разбавленных растворах в димерной форме, для её математического описания было применено уравнение (3.36), в виде выражения (3.37).

$$Y - 0,5 = h/2 \cdot K_a \cdot c = h/K_{a_1} \cdot c; \quad (3.37)$$

Графическое решение уравнения (3.37) приведено на рисунке 3.67. Это уравнение прямой линии с тангенсом угла наклона прямой  $1/K_{a_1} \cdot c$ .

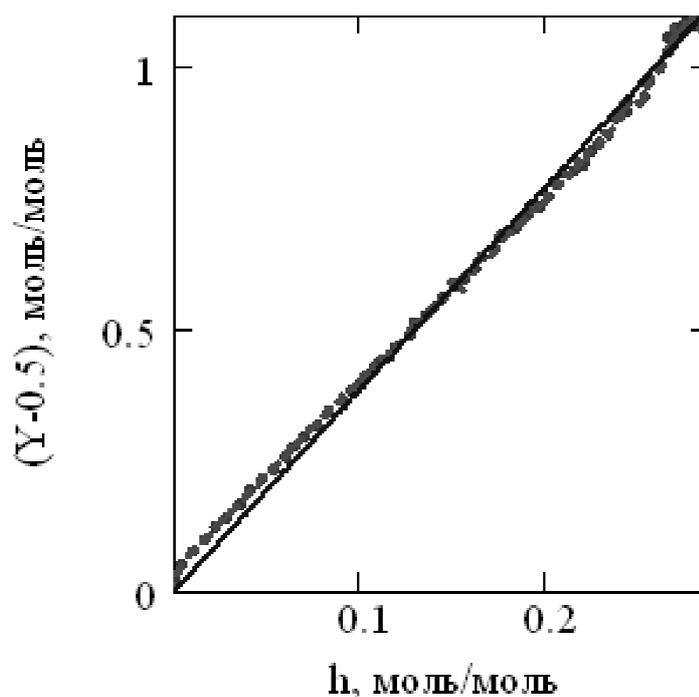


Рисунок 3.67 – Проверка уравнения (3.37), определение  $K_a$

На рисунке 3.67 показано, что полученные экспериментальные точки имеют незначительное отклонение от теоретической прямой ( $r = 0,999$ ) при  $Y = 0,5$  и  $h = 0$ , что подтверждает правильность предложенной модели. По тангенсу угла наклона прямой (рис. 3.67) найдено значение константы  $K_{a1} = 2,07 (\pm 0,03) \cdot 10^{-4}$  (моль/дм<sup>3</sup>) с учетом того, что  $K_{a1} = 2K_a^0$ , его значение близко к термодинамическому значению константы  $K_a^0 = 1,28 \cdot 10^{-4}$  [289]. Используя значение  $K_a$ , проведен расчет кривых распределения по формулам (3.38–3.40) частиц  $H_2A_2$  (рис. 3.68, кривая 1),  $HA_2$  (рис. 3.68, кривая 2) и  $A_2$  (рис. 3.68, кривая 3):

$$H_2A_2 = \frac{c}{2 + 4 \cdot K_a / H + 2 \cdot K_a^2 / H^2}; \quad (3.38)$$

$$HA_2 = \frac{c}{H / K_a + 2 + K_a / H}; \quad (3.39)$$

$$A_2 = \frac{c \cdot K_a}{2 \cdot H^2 / K_a + 4 \cdot H + 2 \cdot K_a}; \quad (3.40)$$

Здесь  $K_a = K_{a1} / 2$  – константа диссоциации мономерной формы. И построены кривые их распределения в процессе титрования (рис. 3.68).

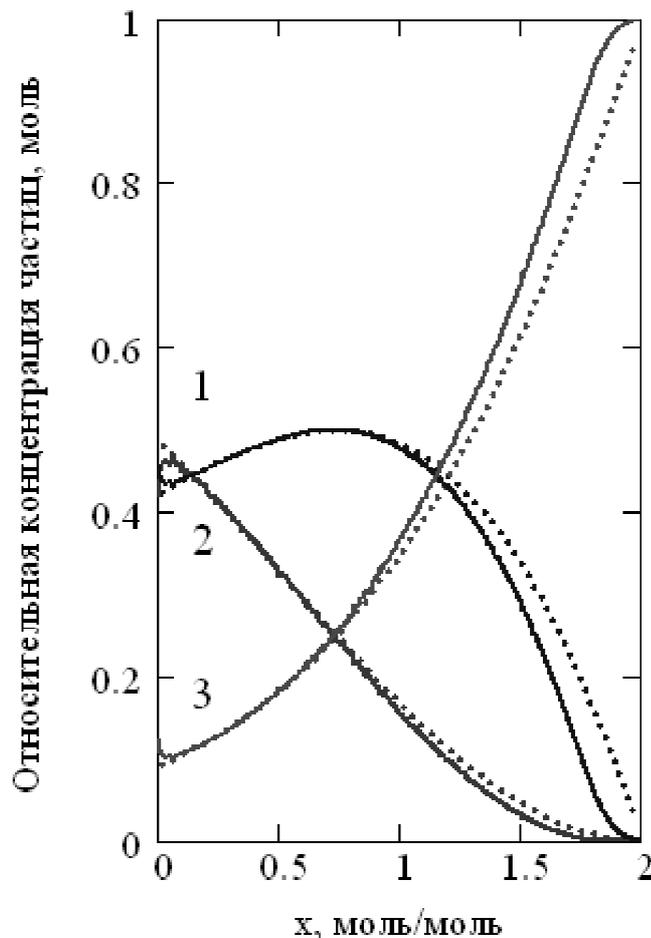
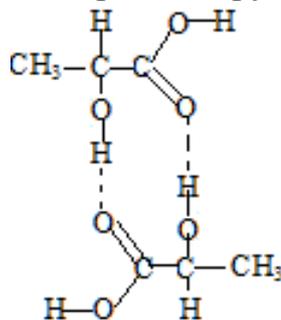
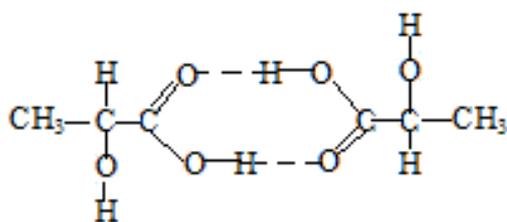


Рисунок 3.68 – Относительные концентрации частиц 1, 2 и 3

На рисунке 3.68 относительные концентрации, включая  $x$ , даны на концентрацию димерной формы молочной кислоты. Сплошные кривые получены по уравнениям (3.38–3.40) с использованием экспериментальных значений  $[H^+]$  и  $c$ . Пунктирные кривые рассчитаны теоретически для данных значений  $K_a$  и  $c$  по схеме, предложенной в работе [278, 316]. Некоторое отличие опытных значений от теоретических, приведенных на рис. 3.68 можно объяснить экспериментальными затруднениями – невозможностью измерить величину рН с достаточной точностью. Другой причиной является то, что молочная кислота является оксикислотой, и в растворе возможно существование трех типов димеров, константы ионизации, которых экспериментально неразличимы (рис. 3.69):

1 – по карбоксильной группе      2 – по спиртовой группе



3 – по спиртовой и карбоксильной группам,

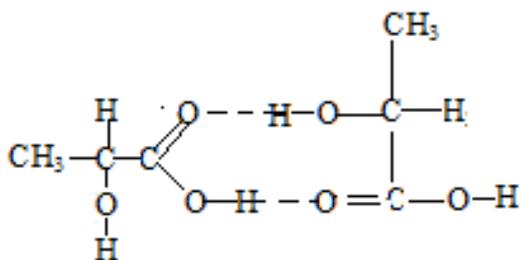


Рисунок 3.69 – Возможные димеры молочной кислоты

Следует отметить, что по результатам титрования и ряду других признаков, молочная кислота причислена Либихом, Вюрцем и другими исследователями [317] к двухосновным кислотам с брутто формулой  $C_6H_{12}O_6$ . В дальнейшем Вюрц писал: «Я знаю, что если иметь в виду способность насыщения М. кислоты, то она скорее должна быть признана одноосновной, чем двухосновной. По этой причине я предпочитаю употреблять слово *двухатомная*, чтобы характеризовать молочную кислоту».

При обсуждении результатов были сопоставлены результаты вольтамперометрических исследований отдельных кислот и ИК-спектроскопии, которые подтвердили существование монокарбоновых кислот в растворах в виде димеров (приложение Ж).

### 3.8.2 Дикарбоновые и трикарбоновые кислоты

В наших работах [260, 261, 306, 307, 318] было показано, что малоновая, щавелевая, и янтарная кислоты оттитровываются как димеры, диссоциирующие по четырем ступеням. Димер щавелевой кислоты линейен, в его центре находятся две карбоксильные группы, связанные прочными водородными связями. Концевые протоны карбоксильных групп не связаны в цикл и поэтому диссоциируют легко. Димер малоновой кислоты титруется также двухступенчато. Центр димера малоновой кислоты также представляет собой кольцо из двух карбоксильных групп, но в отличие от димерной формы щавелевой кислоты концевые карбоксильные группы частично замкнуты и образуют второе кольцо, которое непрочное, но после оттитровывания одного протона из четырех замыкается полностью [256]. У янтарной кислоты замкнуты оба кольца, поэтому она титруется как четырехосновная с приблизительно равной силы константами диссоциации [162]. Таким образом, димер янтарной кислоты [256] представляет собой объёмную кольцевую структуру, ионизация которой протекает в соответствии со схемой, представленной на рисунке 3.70.

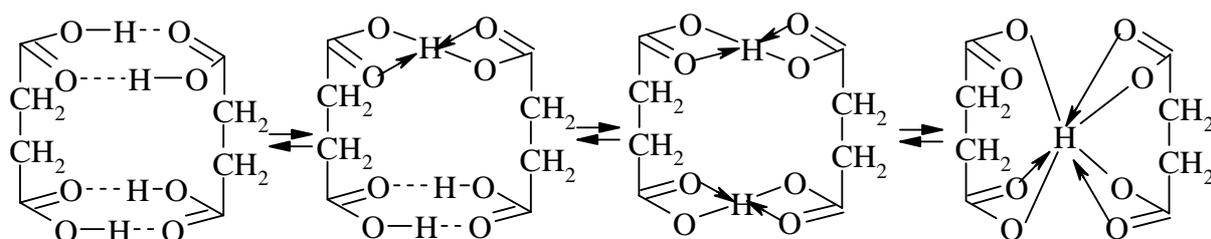


Рисунок 3.70 – Схема строения бициклических димеров янтарной кислоты и её анионов, образующихся при последовательном удалении протона

Для обоснования существования янтарной кислоты и её солей в водных растворах в виде бициклических димеров нами был проведён сравнительный анализ механизмов ионизации янтарной, иминодиантарной и этилендиаминодиантарной кислот в процессе титрования.

*Методика эксперимента.* 20 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 1,000 моль/дм<sup>3</sup> янтарной кислоты и 1,0 моль/дм<sup>3</sup> азотнокислого натрия (для поддержания постоянной ионной силы раствора), титровали 1,081 моль/дм<sup>3</sup> гидроокиси натрия. Кривая титрования приведена на рисунке 3.71.

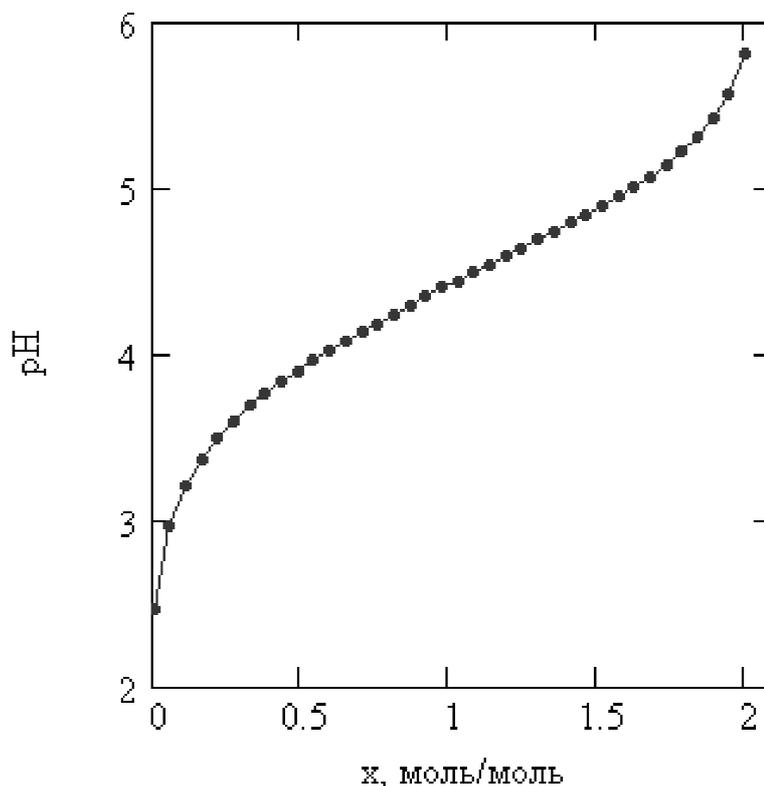


Рисунок 3.71 – Кривая титрования 1,000 моль/дм<sup>3</sup> янтарной кислоты в 1 моль/дм<sup>3</sup> азотнокислого натрия 1,081 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроокиси натрия

Для доказательства схемы строения бициклических димеров янтарной кислоты и её анионов, образующихся при последовательном удалении протона (рис. 3.70) делали два расчета, приведенных ниже: первый – исходная кислота находится в мономерной форме, второй – исходная кислота находится в димерной форме.

*Расчет 1.*

Исходная кислота находится в мономерной форме и диссоциирует по схеме:



где: А – анион кислоты, Н – ион гидроксония, в дальнейшем протон (здесь и далее по тексту для упрощения записи квадратные скобки и заряды частиц опущены).

Введём следующие определения:

константа диссоциации по первой ступени (3.41):

$$K_{a1} = \text{H} \cdot \text{HA} / \text{H}_2\text{A}; \quad (3.41)$$

константа диссоциации по второй ступени (3.42):

$$K_{a2} = \text{A} \cdot \text{H} / \text{HA}; \quad (3.42)$$

материальный баланс по частицам кислоты (3.43):

$$c = \text{H}_2\text{A} + \text{HA} + \text{A} = (\text{H}^2 / K_{a1} \cdot K_{a2} + \text{H} / K_{a2} + 1) \cdot \text{A}; \quad (3.44)$$

где  $c$  – общая концентрация кислоты с учётом разбавления в процессе титрования,

правило электронейтральности (3.45):

$$\text{H} + \text{Na} - K_w / \text{H} = \text{HA} + 2\text{A} = \text{A} \cdot (\text{H} / K_{a2} + 2). \quad (3.45)$$

Совместным решением приведенных выше формул получим уравнение прямой (3.46):

$$y = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot x + K_{a1} \quad (3.46)$$

В уравнении (3.47):

$$y = H \cdot (H + Na - K_w/H) / (c - H - Na + K_w/H),$$

$$x = (2c - H - Na + K_w) / H \cdot (c - H - Na + K_w/H).$$

Графический вид зависимости (3.47) близок к прямой (рис. 3.72). Зависимость построена по данным кривой титрования (рис. 3.71). По тангенсу угла наклона зависимости (рис. 3.68, кривая 1) находили произведение  $K_{a1} \cdot K_{a2}$ , экстраполяцией прямой к отрезку на оси  $y$  при  $x = 0$  определяли  $K_{a1}$ . Найдены величины  $K_{a1} = 7,10 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $K_{a2} = 2,04 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

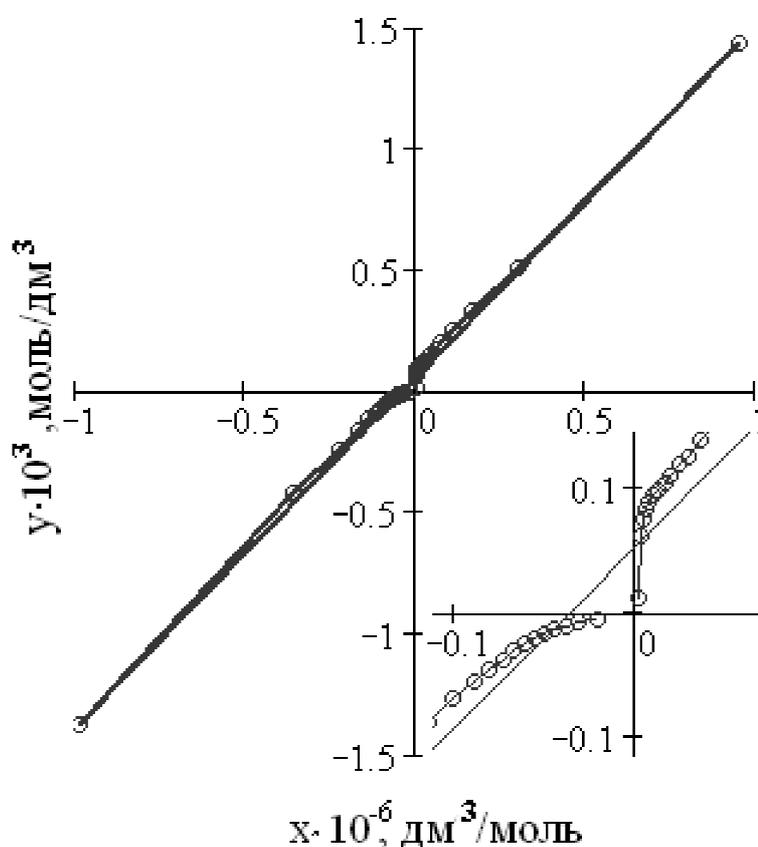


Рисунок 3.72 – Проверка уравнения (3.46)

Хотя кривая, изображенная на рисунке 3.72, и близка к прямой, описываемой уравнением (3.46) ( $R^2 = 0,997$ ), но имеет особенности. В окрестностях нуля она не определяется, что видно на увеличенной области рисунка 3.72. Следовательно, эта линия является кривой более высокого порядка. Поэтому дан анализ второй схемы. Следует отметить, что в результате анализа

данных титрования янтарной кислоты были получены аналогичные результаты [307].

### Расчет 2.

Димерная форма кислоты диссоциирует согласно схемы:



Приведенные равновесия описывают четыре константы (3.47–3.50):

$$K_{a1} = \frac{\text{H}_3\text{A}_2\text{H}}{\text{H}_4\text{A}_2}, \quad (3.47)$$

$$K_{a2} = \frac{\text{H}_2\text{A}_2\text{H}}{\text{H}_3\text{A}_2}, \quad (3.48)$$

$$K_{a3} = \frac{\text{HA}_2\text{H}}{\text{H}_2\text{A}_2}, \quad (3.49)$$

$$K_{a4} = \frac{\text{A}_2\text{H}}{\text{HA}_2}; \quad (3.50)$$

уравнение материального баланса (по водороду) (3.51):

$$B = H + 2 \cdot c \cdot X - K_w/H = 4A_2 + 3 \cdot \text{HA}_2 + 2 \cdot \text{H}_2\text{A}_2 + \text{H}_3\text{A}_2 \quad (3.51)$$

и уравнение – по кислоте (3.52):

$$c/2 = A_2 + \text{H}_2\text{A}_2 + \text{H}_3\text{A}_2 + \text{H}_4\text{A}_2. \quad (3.52)$$

Сделав подстановку  $Y = 2B/c$  в функции (3.51, 3.52) и решив их совместно, окончательно получили выражение в виде (3.53):

$$\begin{aligned} (Y - 4) \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} / [\text{H}^+]^2 + (Y - 3) \cdot K_{a3} / [\text{H}^+] + (Y - 1) \cdot [\text{H}^+] / K_{a2} + \\ + Y \cdot [\text{H}^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2} = 2 - Y. \end{aligned} \quad (3.53)$$

В работе [306] анализом уравнения (3.53) было доказано и экспериментально проверено, что  $K_{a1} = 3K_{a2}$  и  $K_{a3} = 3K_{a4}$ , поэтому уравнение (3.53) можно привести к виду (3.54), сделав соответствующие замены:

$$(Y - 4) \cdot K_{a3}^2 / [H^+]^2 + 3(Y-3) \cdot K_{a3} / [H^+] + 3(Y - 1) \cdot [H^+] / K_{a2} + Y[H^+]^2 / K_{a2}^2 = 6 - 3Y. \quad (3.54)$$

Анализ уравнения (3.54) показан в работах [89, 90]. Приведем подробности его исследования, преобразовав для наглядности уравнение (3.54) к виду (3.55):

$$(Y-4) \cdot \frac{K_{a3} \cdot K_{a4}}{[H^+]^2} + (Y-3) \cdot \frac{K_{a3}}{[H^+]} + (Y-1) \cdot \frac{[H^+]}{K_{a2}} + Y \cdot \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = 2 - Y, \quad (3.55)$$

В соответствии с определением высшей алгебры, уравнение (3.55) представляет собой поле (коммутативное кольцо).

Решения уравнения (3.55) имеют физический смысл при  $Y > 0$  и  $c > 0$ .

В точках  $Y = 1$ ,  $Y = 2$ ,  $Y = 3$  и  $Y = 4$  уравнение (3.55) приобретает вид:

При  $Y = 1$  (3.56):

$$\frac{[H_1]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} - 1 = \frac{K_{a3}}{[H_1]} \cdot \left( \frac{3 \cdot K_{a4}}{[H_1]} + 2 \right). \quad (3.56)$$

При  $Y = 2$  (3.57):

$$\frac{2 \cdot [H_2]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{2 \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}{[H_2]^2} + \frac{K_{a3}}{[H_2]} - \frac{[H_2]}{K_{a2}}. \quad (3.57)$$

При  $Y = 3$  (3.58):

$$\frac{3 \cdot [H_3]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{K_{a3} \cdot K_{a4}}{[H_3]^2} - \frac{2 \cdot [H_3]}{K_{a2}} - 1. \quad (3.58)$$

При  $Y = 4$  (3.59):

$$\frac{3 \cdot K_{a3}}{[H_4]} + \frac{3 \cdot [H_4]}{K_{a2}} + \frac{4 \cdot [H_4]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = -2. \quad (3.59)$$

Индексы 1, 2, 3, 4 отвечают концентрациям протонов, вычисленных соответственно при  $Y = 1$ ,  $Y = 2$ ,  $Y = 3$  и  $Y = 4$ .

Приняв  $K_{a1} \cdot K_{a2} = K^2$ , уравнение (3.56) можно записать в виде (3.60):

$$\left( \frac{[H]_1}{K} - 1 \right) \cdot \left( \frac{[H]_1}{K} + 1 \right) = \frac{K_{a3}}{[H]_1} \cdot \left( \frac{3 \cdot K_{a4}}{[H]_1} + 2 \right). \quad (3.60)$$

Согласно теореме о поле разложения – о разложении многочлена в произведение неприводимых множителей и его единственность, получается равенства (3.61):

$$\frac{[H]_1}{K} - 1 = \frac{K_{a3}}{[H]_1} \quad \text{и} \quad \frac{[H]_1}{K} + 1 = \frac{3 \cdot K_{a4}}{[H]_1} + 2, \quad (3.61)$$

Решением (4.33) получается равенство (4.34):

$$K_{a3} = 3 \cdot K_{a4}. \quad (3.62)$$

Сделав замену в уравнении (3.53), используя равенство (3.62), получается (3.63):

$$\frac{2 \cdot [H_2]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{2 \cdot K_{a3}^2}{3 \cdot [H_2]^2} + \frac{K_{a3}}{[H_2]} - \frac{[H_2]}{K_{a2}}. \quad (3.63)$$

Преобразуя уравнение (3.64) получается равенство:

$$\frac{[H_2]}{K_{a2}} \cdot \left( \frac{2 \cdot [H_2]}{K_{a1}} + 1 \right) = \frac{K_{a3}}{[H_2]} \cdot \left( \frac{2 \cdot K_{a3}}{3 \cdot [H_2]} + 1 \right). \quad (3.64)$$

Разложением на множители уравнения (3.64) получается равенство (3.65):

$$K_{a1} = 3 \cdot K_{a2}. \quad (3.65)$$

Согласно замене  $K_{a1} \cdot K_{a2} = K^2$ , будет верно равенство (3.66):

$$K = \frac{K_{a1}}{\sqrt{3}}. \quad (3.66)$$

Решая совместно систему, состоящую из уравнений (3.56) и (3.57), используя уравнение (3.61) и равенства (3.65), (3.66) получаем равенства (3.67) – (3.76):

$$\frac{[H_1]}{K_{a1}} - 1 = \frac{K_{a3}}{[H_1]}, \quad (3.67)$$

$$K_{a1} = \frac{\sqrt{3} \cdot [H_1]^2}{[H_1] + K_{a3}}. \quad (3.68)$$

$$\frac{6 \cdot [H_2]^2}{K_{a1}^2} + \frac{3 \cdot [H_2]}{K_{a1}} = \frac{K_{a3}}{[H_2]} + \frac{2 \cdot K_{a3}^2}{3 \cdot [H_2]^2}. \quad (3.69)$$

$$K_{a3} = \frac{3 \cdot [H_2]^2}{K_{a1}}. \quad (3.70)$$

$$K_{a1} \cdot \left( [H_1] + \frac{3 \cdot [H_2]^2}{K_{a1}} \right) = \sqrt{3} \cdot [H_1]^2. \quad (3.71)$$

$$K_{a1} = \sqrt{3} \cdot [H_1] - \frac{3 \cdot [H_2]^2}{[H_1]}. \quad (3.72)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_1]}{\sqrt{3}} - \frac{[H_2]^2}{[H_1]}. \quad (3.73)$$

Преобразуем уравнение (3.58) к виду (3.74):

$$\frac{[H_3]}{K_{a2}} \cdot \left( \frac{3 \cdot [H_3]}{K_{a1}} + 2 \right) = \left( \frac{K_{a3}}{\sqrt{3} \cdot [H_3]} - 1 \right) \cdot \left( \frac{K_{a3}}{\sqrt{3} \cdot [H_3]} + 1 \right). \quad (3.74)$$

Согласно теореме о единственности разложения многочленов приведем равенство (3.75):

$$\frac{[H_3]}{K_{a2}} = \frac{K_{a3}}{\sqrt{3} \cdot [H_3]} - 1. \quad (3.75)$$

С учетом выражений (3.62), (3.65) и (3.70), получаем уравнения (3.76) – (3.79):

$$K_{a1} = \frac{\sqrt{3} \cdot [H_2]^2}{[H_3]} - 3 \cdot [H_3], \quad (3.76)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_2]^2}{\sqrt{3} \cdot [H_3]} - [H_3], \quad (3.77)$$

$$K_{a3} = \frac{\sqrt{3} \cdot [H_2]^2 \cdot [H_3]}{[H_2]^2 - \sqrt{3} \cdot [H_3]^2}, \quad (3.78)$$

$$K_{a4} = \frac{[H_2]^2 \cdot [H_3]}{\sqrt{3} \cdot [H_2]^2 - 3 \cdot [H_3]^2}. \quad (3.79)$$

Исходя из равенства левых частей уравнений (3.72) и (3.76), а также из равенства левых частей уравнений (3.73) и (3.77), следует соответственно и равенство их правых частей, что приводит к равенству (3.80):

$$[H_2]^2 = [H_1] \cdot [H_3]. \quad (3.80)$$

Следовательно, зная концентрацию протонов только в двух точках, становится возможным вычислить их концентрацию в третьей, а также проследить превращения изучаемой кислоты в процессе ее титрования. По уравнению (3.80) можно рассчитать значение  $[H]_1$  в тех случаях, когда эксперимент не позволяет определить величину  $Y = 1$  (разбавленные растворы).

Уравнения (3.54) и (3.55) анализируют следующим образом: по зависимости рН от  $Y$  находят рН и соответствующую ему концентрацию ионов водорода в трёх точках  $Y = 1, 2$  и  $3$ ; определяют величины  $K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, K_{a4}$  по формулам (3.76) – (3.79) соответственно.

Текущие значения  $A_2^{4-}$  рассчитывали по формулам (3.81) и (3.82):

$$[A_2^{4-}] = \{[H^+] + 2 \cdot c \cdot x - K_w/[H^+]\} / \{4 + 9 \cdot [H^+]/K_{a3} + 6 \cdot [H^+]^2/K_{a3}^2 + 3[H^+]^3/K_{a2} \cdot K_{a3}^2\}; \quad (3.82)$$

$$[A_2^{4-}] = c / \{2 + 6[H^+]/K_{a3} + 6[H^+]^2/K_{a3}^2 + 6[H^+]^3/K_{a2}K_{a3}^2 + 18[H^+]^4/K_{a2}^2K_{a3}^2\}. \quad (3.83)$$

Близость рассчитанных значений  $A_2^{4-}$  друг к другу говорит о достаточной надежности полученных констант.

В заключение рассмотрим данные рисунка 3.73, косвенно подтверждающие димеризацию янтарной кислоты в водных растворах.

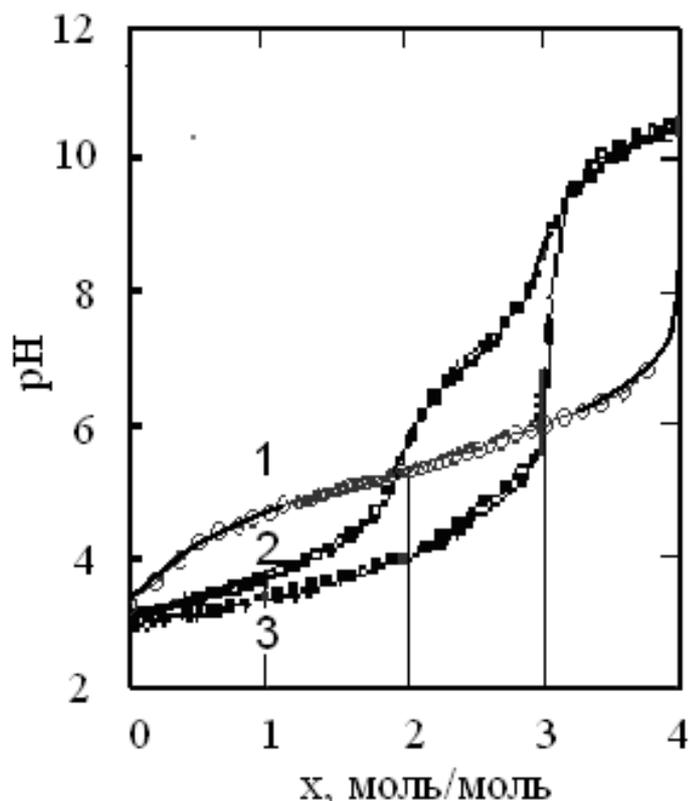
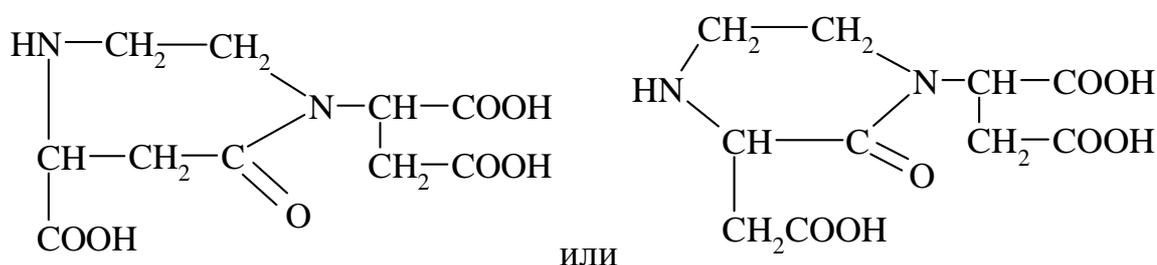


Рисунок 3.73 – Кривые титрования кислот: 1 – янтарной (расчет на димерную форму); 2 – этилендиаминодиянтарной; 3 – иминодиянтарной (ионная сила  $I = 1$  ( $\text{KNO}_3$ ))

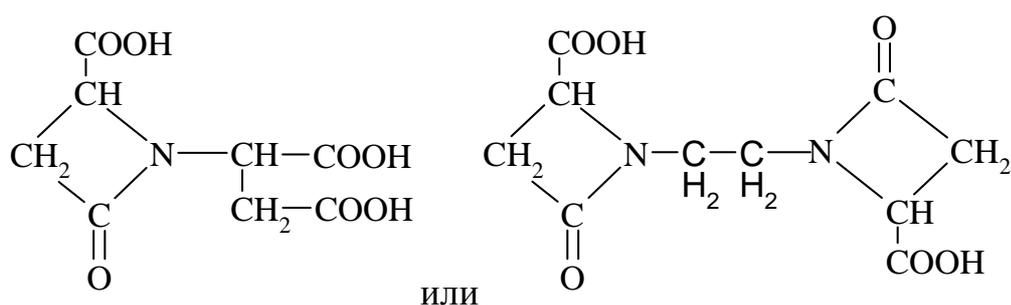
Как видно из рисунка 3.73, кривые титрования димерной формы янтарной, этилендиаминодиянтарной и иминодиянтарной кислот значительно отличаются друг от друга. Янтарная кислота титруется монотонно, вплоть до конца титрования. На интервале  $0 < x < 2$  значения pH лежат значительно выше, чем у остальных кислот, а на интервале  $2 < x < 4$  – значительно ниже. Этилендиаминодиянтарная кислота титруется в три ступени, причем на 1-й стадии расходуется два эквивалента основания, на 2-й и 3-й – по одному. Последний скачок не выражен, так как титрование происходит в сильнощелочной среде. Иминодиянтарная кислота титруется непрерывно на интервале  $0 < x < 3$ ,

затем наблюдается скачок рН при  $x > 3$ , далее кривая, переходя в щелочную область, плавно повышается. При  $x > 4$  скачка не обнаружено, так как по нашим наблюдениям, если предшествующая ступень диссоциации лежит в сильнощелочной области, то скачок на следующей ступени отсутствует. Автор [319] предполагает наличие циклических продуктов, блокирующих последующую ионизацию. Как показано в работе [319], продукт циклизации предположительно имеет строение:



Образование шестичленного цикла более вероятно, поскольку пяти- и шестичленные циклы наиболее устойчивы, а семичленные образуются лишь в особых условиях.

Логично предположить, что ИДЯК может приобретать структуру  $\beta$ -лактама:



Такие процессы могут протекать при стоянии готовых растворов комплексонов [319]. Пренебрежение возможностью циклизации могло явиться одной из причин несогласованности констант диссоциации полученными разными авторами [319–323]. Эти процессы также снижают координационную способность КПЯК и приводят к уменьшению устойчивости образующихся

комплексов. Для сравнения ступенчатые константы диссоциации димера янтарной кислоты, иминодиянтарной и этилендиаминодиянтарной кислот приведены в таблице 3.50.

Таблица 3.50 – Отрицательные логарифмы концентрационных и термодинамических ступенчатых констант кислотной диссоциации

$pK_{ai}$	Димер янтарной кислоты, 298К; $I = 1,0$ , авторские данные	Иминодиянтарная кислота, 298К; $I = 0,8$ [319]	Этилендиамино- диянтарная кислота, 298К; $I = 1,0$
$pK_{a1}$	3,381	$3,16 \pm 0,20$	$3,03 \pm 0,07$ [319] 3,28 [324]
$pK_{a2}$	3,983	$2,89 \pm 0,12$	$3,88 \pm 0,05$ [319] 3,81 [324]
$pK_{a3}$	4,611	$4,49 \pm 0,10$	$6,89 \pm 0,04$ [319] 6,65 [324]
$pK_{a4}$	5,213	$11,42 \pm 0,08$	$10,03 \pm 0,03$ [319] 10,10 [324]

Приведённые исследования могут быть использованы при анализе кривых титрования, полученных в ходе определения суммы органических и минеральных кислот потенциометрическим методом с кулонометрической генерацией основания, в целях идентификации подлинности вина (сока).

#### *Винная кислота*

В отличие от янтарной и яблочной кислот, винная кислота проявляет значительно более кислые свойства, следовательно, одно из колец разомкнуто (очевидно, сказывается отталкивающее влияние окси-групп как друг на друга, так и на всю систему в целом). Последовательная ионизация димерной формы винной кислоты, возможно, протекает по следующей схеме (рис. 3.74):

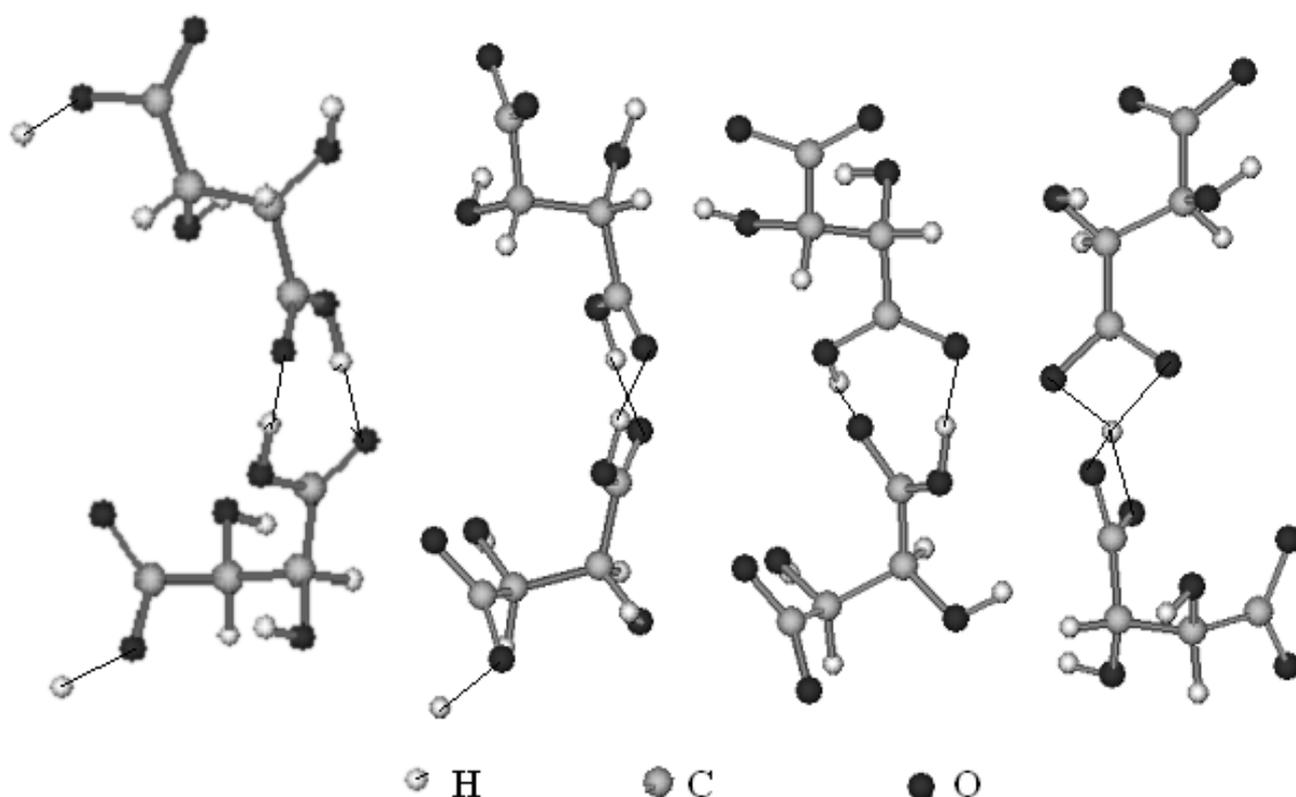


Рисунок 3.74 – Схема последовательной ионизации димера винной кислоты, сделанная методом молекулярной динамики с помощью программы HyperChem Pro 6.0

При расчетах по программе HyperChem Pro 6.0. (рис. 3.74) были сделаны следующие допущения: связи протонов концевых карбоксильных групп с атомами кислорода приняты равными по силе водородным, так как они легко диссоциируют и титруются. Для доказательства такой схемы приведем расчеты, полученные обработкой данных кривых титрования винной кислоты (среднее из 5 повторностей) (рис. 3.75), по моделям 1 и 2 (исходная кислота находится в мономерной форме или исходная кислота находится в димерной форме).

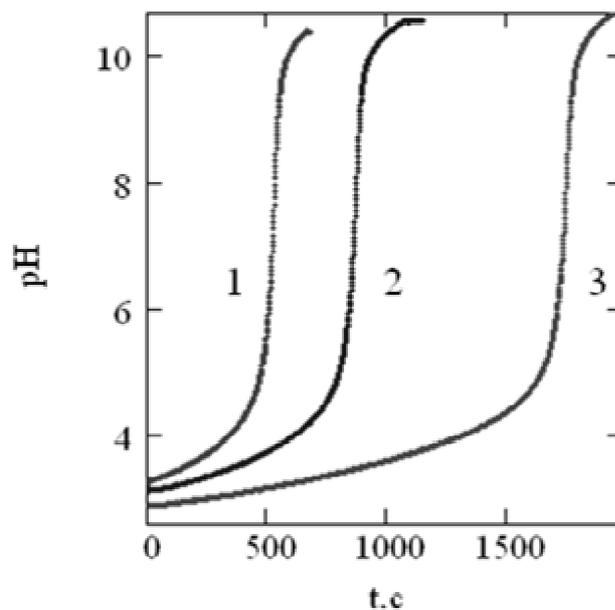


Рисунок 3.75 – Кривые титрования винной кислоты, растворы молярных концентраций  $c \cdot 10^3$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,538; 2 – 0,890; 3– 1,77.

Электролит – хлорид калия, раствор молярной концентрации  $c$  (KCl) = 1,00 моль/дм<sup>3</sup>;  $i = 10,00$  мА

*Модель 1.*

Мономерная форма кислоты диссоциирует по схеме:



где А – анион винной кислоты, Н – ион гидроксония, в дальнейшем протон (здесь и далее по тексту для упрощения записи квадратные скобки и заряды частиц опущены).

Результаты математической обработки данных эксперимента показали (рис. 3.76), что уравнение (3.46) фактически описывается гиперболой, вид которой зависит от концентрации винной кислоты (рис. 3.72), а не уравнением прямой. По параметрам асимптот этих гипербол находили величины  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  (по наклону асимптот (рис. 3.77) находили произведение  $K_{a1} \cdot K_{a2}$ , а экстраполяцией методом наименьших квадратов к отрезку на оси  $y$  при  $x = 0$  определяли  $K_{a1}$ ) (табл. 3.51).

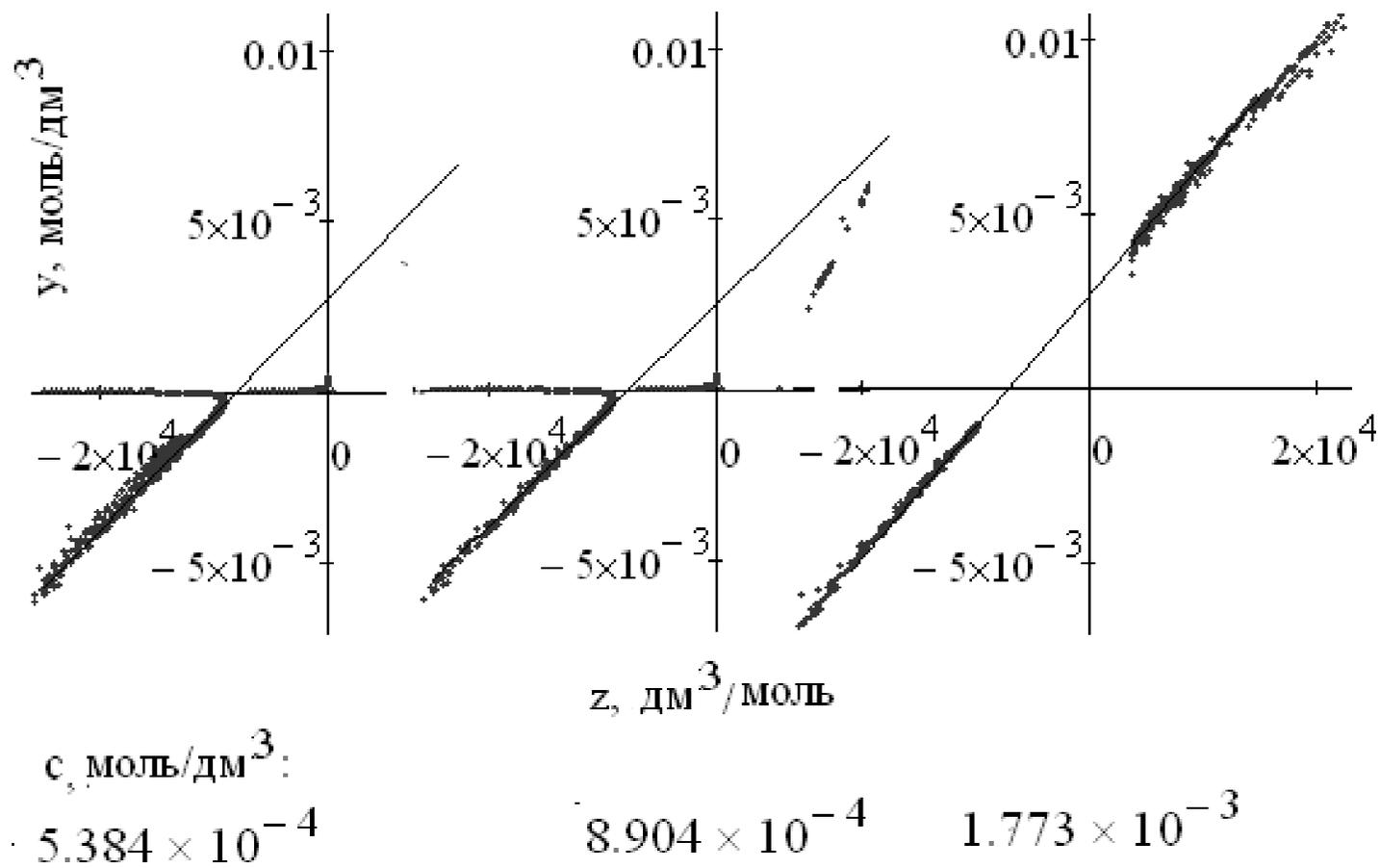


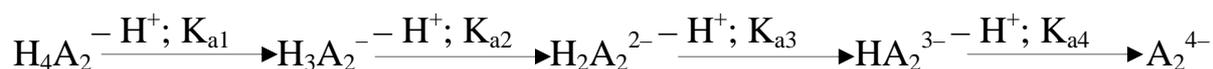
Рисунок 3.76 – Проверка уравнения (3.46) для данных рисунка 3.71

Таблица 3.51 – Константы ионизации винной кислоты в зависимости от ее концентрации (расчет на мономерную форму)

$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a1} \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a2} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>
0,5384	2,793	1,193
0,8904	2,675	1,268
1,773	2,702	1,374

Модель 2.

Димерная форма кислоты последовательно (ступенчато) диссоциирует по схеме:



По данным рисунка 3.75, стоили зависимости рН от  $Y$  (рис. 3.77) согласно уравнению (3.54).

По данным рисунка 3.75 находили рН и соответствующую ему концентрацию ионов водорода в трех точках:  $Y = 1, 2, 3$  (отмечены крестиками) и определяли значения констант ионизации  $K_{a2}$  и  $K_{a3}$  по формулам (3.73) и (3.78) соответственно (табл. 3.52).

Таблица 3.52 – Зависимость “констант” ионизации винной кислоты от её исходной концентрации (расчет на димерную форму). По данным рисунка 3.75

$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a2} \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a3} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>
0,538	1,55 (2,685)	1,81 (1,045)
0,890	1,60 (2,771)	1,96 (1,132)
1,77	1,62 (2,806)	2,35 (1,357)

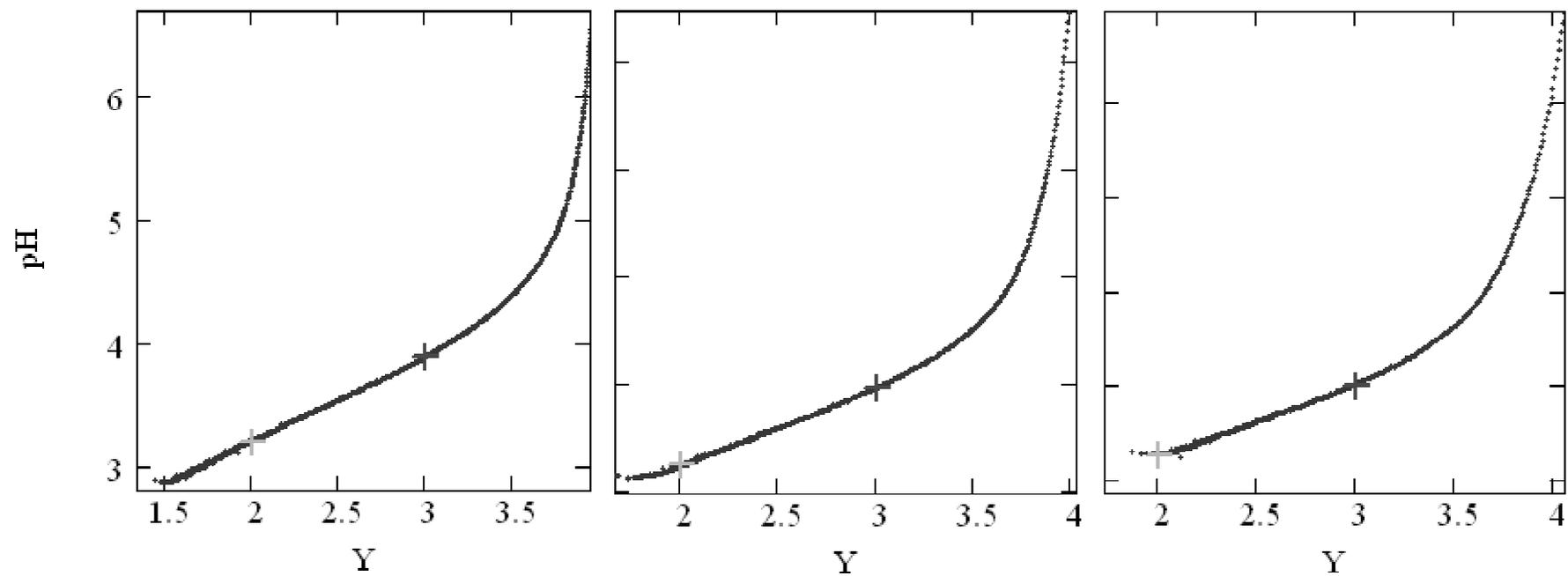


Рисунок 3.77 – Зависимость pH от Y (обработка кривых титрования винной кислоты по данным рисунка 3.75)

В скобках приведены величины:  $K_{a2} \cdot 10^3 \sqrt{3}$  и  $K_{a3} \cdot 10^3 / \sqrt{3}$ . Эти значения близки к величинам  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$ , соответственно найденным по модели 1 (табл. 3.52).

Как видно из таблиц 3.51 и 3.52, величины констант ионизации (рассчитанные для двух моделей), хоть и незначительно, но увеличиваются с ростом концентрации кислоты, несмотря на постоянство ионной силы раствора. Это говорит о том, что механизм образования, как внутримолекулярных водородных связей, так и межмолекулярных носит более сложный характер, чем просто ионизация. Скорее можно говорить не о разрыве ковалентных водородных связей, а об их растяжении, за счет перераспределения внутренней энергии (энтальпии) системы между ее составляющими. Уменьшение величин констант с разбавлением (диссоциация протона затруднена) говорит об упругости связей, возрастающей с растяжением. Иными словами, ионы водорода не отрываются от исходных молекул, а обмениваются энергией с другими протонами (это могут быть и протоны воды). Если представить эти связи условными силовыми линиями, то в концентрированных растворах их форма приближается к шарообразной, а в более разбавленных – к линейной. Так как количество силовых линий одинаково, то при растяжении они начнут отталкиваться друг от друга, что и объясняет возрастание упругости связей с разбавлением.

Анализ надежности полученных констант определяли по разности между текущими значениями  $A_2$ . При расчёте использовали формулы (3.82) и (3.83):

Кривые распределения различных форм кислоты, рассчитанных с помощью уравнений (3.82) и (3.83) и выражениям для констант ступенчатой ионизации приведены на рисунке 3.78.

Как видно из рисунка 3.78 концентрация частицы  $H_2A_2$  мало меняется при оттитровывании первых двух протонов и даже увеличивается в разбавленных растворах. Это наблюдение подчеркивает то, что протоны, находящиеся в кольце из карбоксильных групп, титруются значительно труднее концевых, так как в процессе титрования происходит усиление их связи с атомами кислорода.

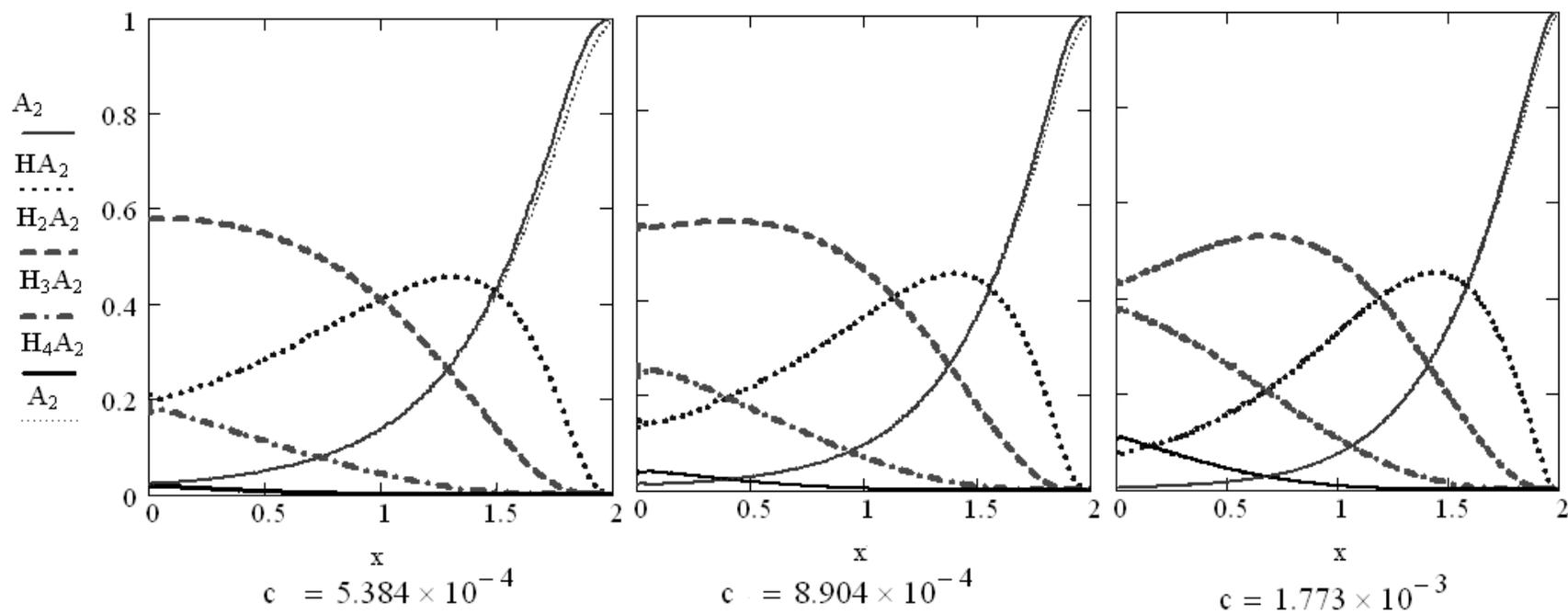


Рисунок 3.78 – Кривые изменения распределения различных форм винной кислоты в процессе титрования. Концентрация частиц выражена в долях от концентрации димерной формы ( $c/2$ )

### Яблочная кислота

Кривые титрования яблочной кислоты (среднее из 5 повторностей) приведены на рисунке 3.79.

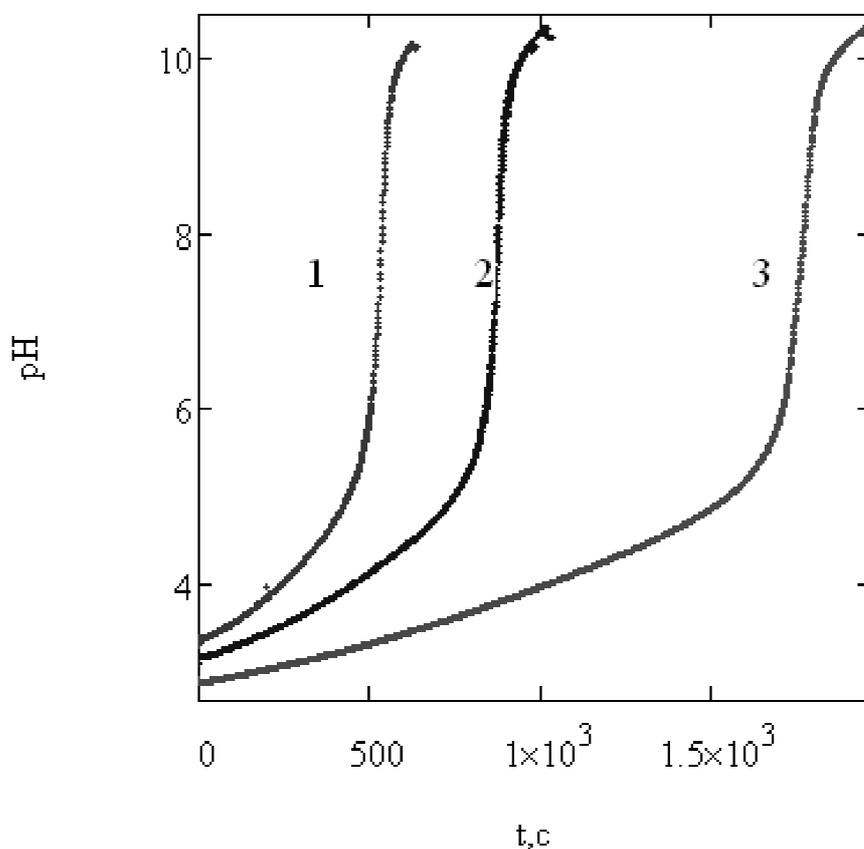


Рисунок 3.79 – Кривые титрования яблочной кислоты.

$c \cdot 10^3$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,5485; 2 – 0,9005; 3 – 1,792.

Электролит 1,00 моль/дм<sup>3</sup> KCl,  $i = 10,00$  мА

Как видно из рис. 3.79, примерно посередине временного интервала от 0 до  $t_1$  наблюдается небольшое изменение наклона зависимости pH от  $t$ . Это наблюдение косвенно доказывает, что яблочная кислота, как и ряд других двухосновных (мономерных по определению) кислот [260, 261, 306, 307, 318], находится в димерной форме и титруется фактически как четырехосновная. В отличие от янтарной, яблочная кислота проявляет значительно более кислые свойства, следовательно, одно из колец разомкнуто (очевидно, сказывается

отталкивающее влияние окси групп друг на друга и на всю систему в целом, но это явление менее выражено, чем у винной кислоты).

Последовательная ионизация димерной формы яблочной кислоты, возможно, протекает по следующей схеме (рис. 3.80):

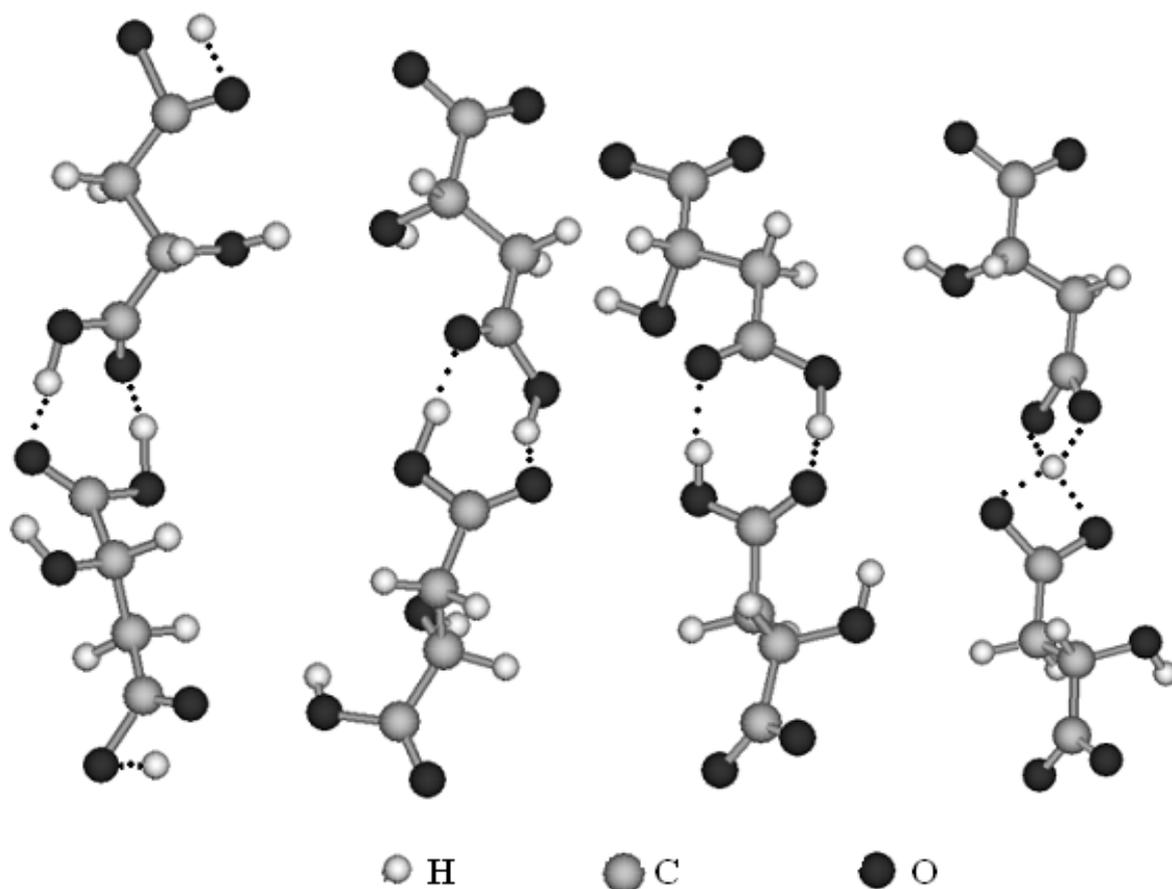


Рисунок 3.80 – Схема последовательной ионизации димера яблочной кислоты, сделанная методом молекулярной динамики с помощью программы HyperChem Pro 6.0

Результаты титрования яблочной, как и винной кислоты, были проанализированы по моделям 1 и 2 (исходная кислота находится в мономерной форме или исходная кислота находится в димерной форме). Найденные константы при анализе по уравнению (3.46) приведены в таблице 3.53, а по уравнению (3.54) в таблице 3.54.

Таблица 3.53 – Константы ионизации яблочной кислоты в зависимости от ее концентрации (расчет на мономерную форму)

$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a1} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a2} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>
0,5485	10,9	3,08
0,9005	10,8	2,82
1,792	13,7	3,92

Таблица 3.54 – Зависимость “констант” ионизации яблочной кислоты от её исходной концентрации (расчет на димерную форму)

$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a2} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a3} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>
0,5485	5,76 (9,97)	3,845 (2,22)
0,9005	5,92 (10,25)	4,95 (2,86)
1,792	7,81 (13,53)	6,79 (3,92)

В таблице 3.54 в скобках приведены величины:  $K_{a2} \cdot 10^3 \sqrt{3} = K_{a1}$  и  $K_{a3} \cdot 10^3 / \sqrt{3} = K_{a2}$ .

Анализ надежности полученных констант (табл. 3.54) для яблочной кислоты определяли по расхождению текущих значений  $A_2$ , рассчитанных по формулам (3.82) и (3.83), и сравнением между собой кривых распределения различных форм кислоты приведенных, на рисунке 3.81.

Как видно из рисунка 3.81 концентрация частицы  $H_2A_2$  мало меняется при оттитровывании первых двух протонов и даже увеличивается в разбавленных растворах. Это наблюдение подчеркивает то, что протоны, находящиеся в кольце из карбоксильных групп, титруются значительно труднее концевых, так как в процессе титрования происходит усиление их связи с атомами кислорода.

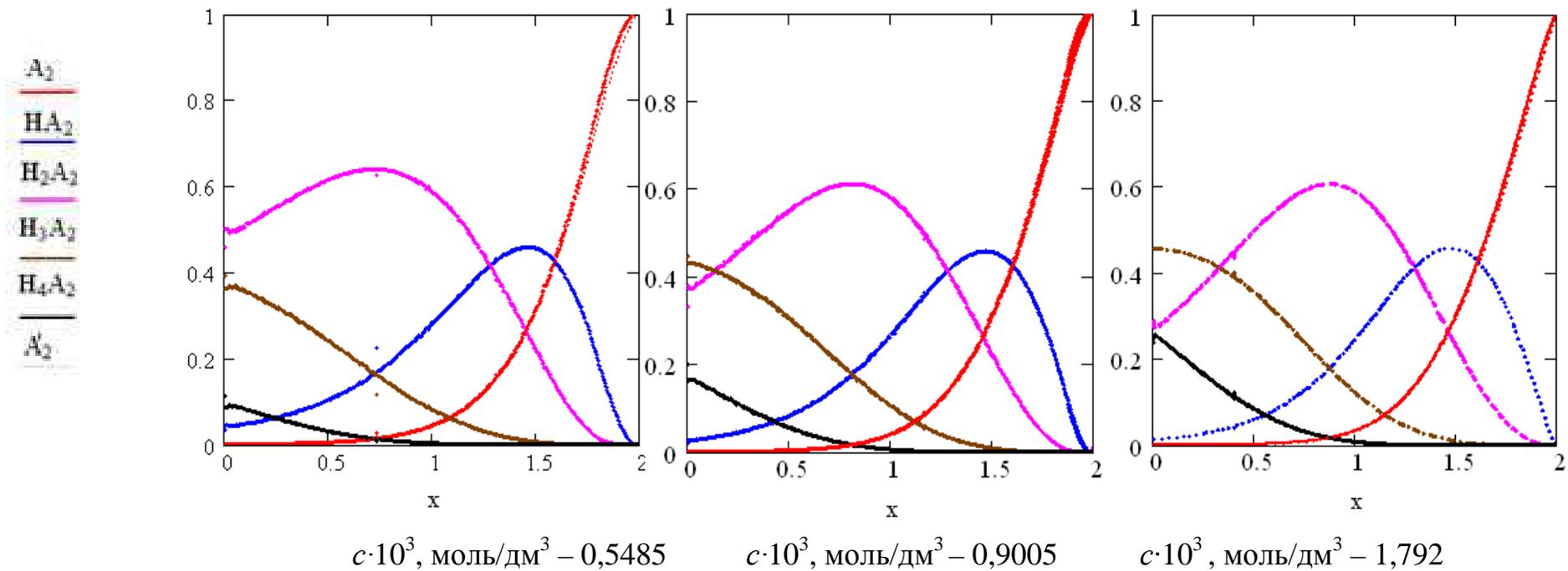


Рисунок 3.81 – Кривые изменения распределения различных форм яблочной кислоты в процессе титрования.

Концентрация частиц выражена в долях от концентрации димерной формы ( $c/2$ )

### Янтарная кислота

Янтарная кислота, как показано в работах [261, 307, 318] представляет собой димер с объемной кольцевой структурой и поэтому диссоциирует по четырем ступеням, но с близкими по величине константами диссоциации. Ионизация янтарной кислоты по первой ступени, возможно, протекает следующим образом (3.82):

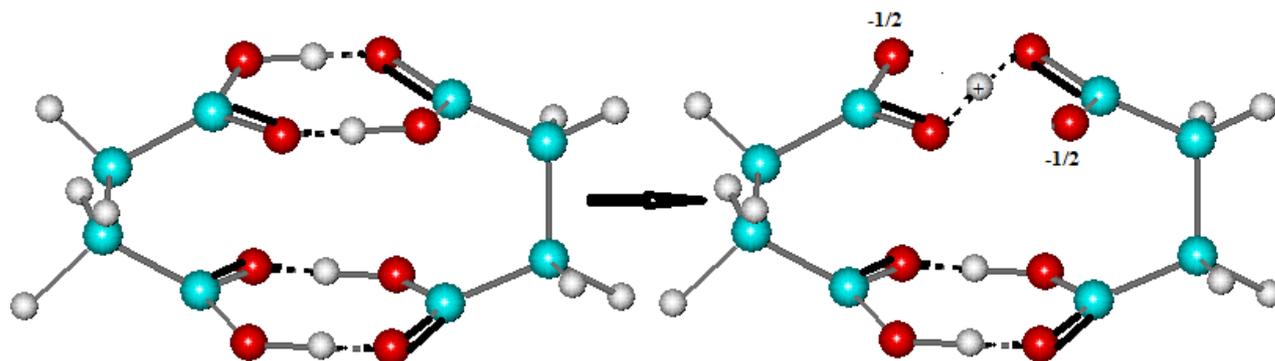


Рисунок 3.82 – Схема последовательной ионизации димера янтарной кислоты по первой ступени, сделанная методом молекулярной динамики с помощью программы HyperChem Pro 6.0

Как проходит ионизация второго протона трудно сказать и определить экспериментально ввиду неразличимости протонов. Возможно, что следующий протон удаляется либо из второго кольца, либо происходит распрямление углеводородного скелета и начинается диссоциация оставшегося крайним протона.

Анализ кривых титрования янтарной кислоты (среднее из пяти повторностей), приведенных на рисунке 3.83, показал, что по уравнению (3.54) получаются близкие значения констант диссоциации, величины которых приведены в таблице 3.55.

Кривые распределения различных форм янтарной кислоты, рассчитанных с помощью уравнений (3.82) и (3.83) и по выражениям для констант ступенчатой ионизации приведены на рисунке 3.84.

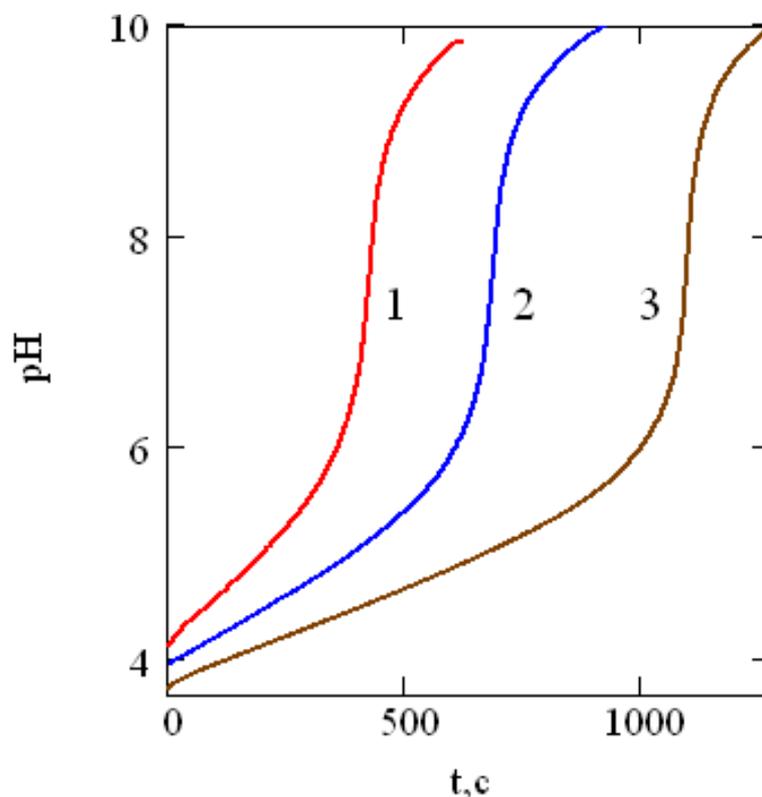


Рисунок 3.83 – Кривые титрования янтарной кислоты.

$c \cdot 10^3$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,447; 2 – 0,714; 3 – 1,12.

Электролит 1,00 моль/дм<sup>3</sup> KCl,  $i = 10,00$  мА

Таблица 3.55 – Зависимость “констант” ионизации янтарной кислоты от её исходной концентрации. По данным рисунка 3.83

$c \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a2} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{a3} \cdot 10^6$ , моль/дм <sup>3</sup>
0,447	1,57	4,21
0,714	2,58	7,53
1,12	3,42	8,84

Из рисунка 3.84 видно, что соотношение между различными формами хоть и незначительно, но меняется, что следует из увеличения констант диссоциации с ростом концентрации исходной кислоты. Подобная тенденция наблюдалась для всех изученных нами кислот, включая монокарбоновые. Для наглядности данные таблицы 3.55 приведены в виде графика (рис. 3.85).

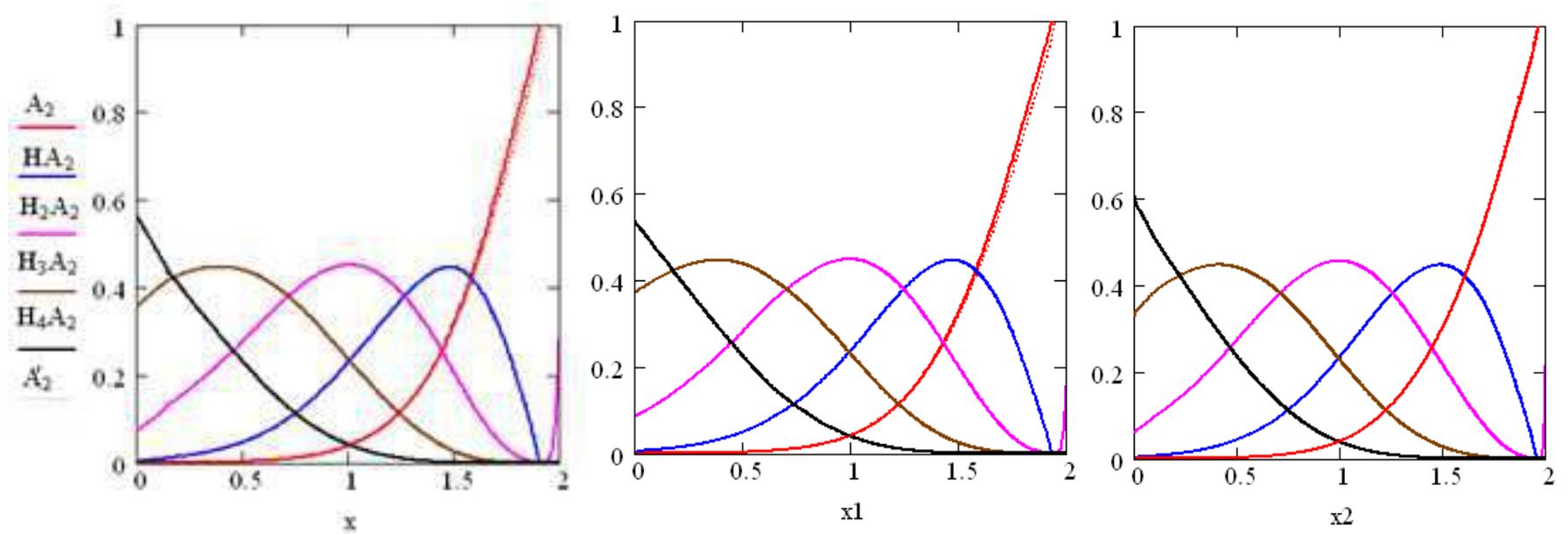


Рисунок 3.84 – Кривые изменения распределения различных форм янтарной кислоты в процессе титрования.

По данным рисунка 3.83 для  $c \cdot 10^3$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0,4465 (x), 0,7141 (x1), 1,124 (x2)

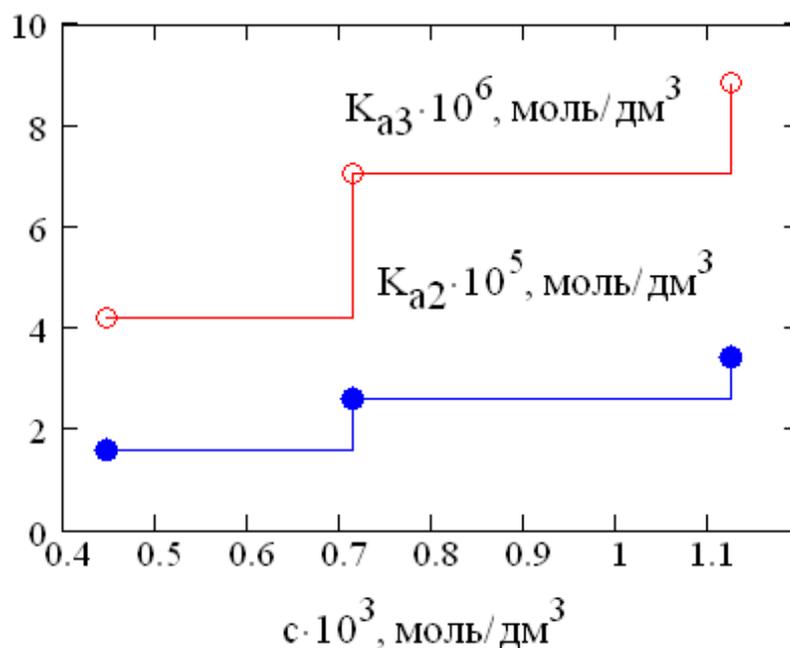


Рисунок 3.85 – Зависимость “констант” ионизации янтарной кислоты от её исходной концентрации (по данным таблицы 3.55)

### *Лимонная кислота*

На основе проведенных экспериментов и анализа литературных данных установлено, что лимонная кислота, хотя и является по современным представлениям трехосновной, но в водных растворах и в присутствии сильных электролитов титруется монотонно без скачков в одну ступень (рис 3.86). В нашей работе [259] предложена новая модель диссоциации, показавшая, что экспериментальные данные по равновесиям в растворах лимонной кислоты хорошо описываются на основе того, что основной формой существования лимонной кислоты и её анионов являются димеры, которые титруются как шестиосновные кислоты. Проведён анализ строения возможных структур димерных форм лимонной кислоты в водных растворах и их изменений в процессе титрования. Найдены соответствующие ступенчатые константы диссоциации и дана оценка по изменению энергии Гиббса при переходе на последующую ступень диссоциации.

Кривая, полученная методом потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания, представлена на рисунке 3.86 (среднее из 5 повторностей).

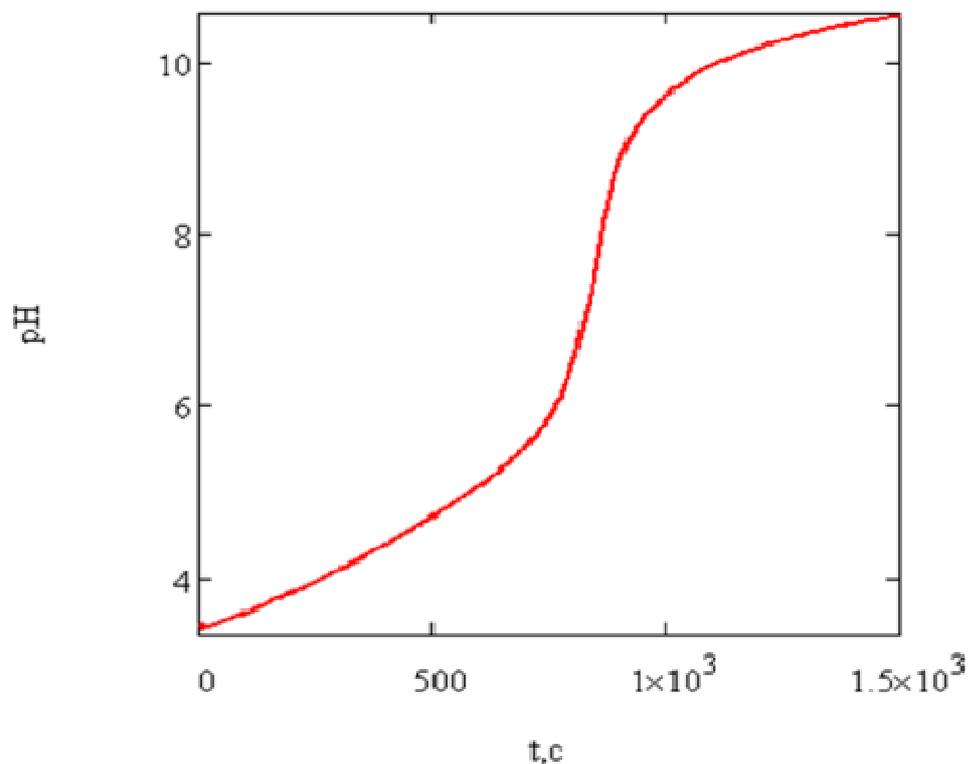


Рисунок 3.86 – Кривая зависимости изменения рН от времени электролиза.

Титрование  $50 \text{ см}^3$   $6,025 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{дм}^3$  лимонной кислоты  
в  $1,0$  моль/ $\text{дм}^3$  растворе  $\text{KCl}$ , током  $i = 10$  мА

Из кривой титрования лимонной кислоты (рис. 3.86) видно, что изменение рН от времени электролиза ( $t$ , с), ( $t$  – эквивалентно добавлению щелочи), представляет собой гладкую, монотонно возрастающую функцию, на которой не наблюдается скачков. Лимонная кислота является трёхосновной, и, исходя из литературных данных по константам диссоциации [291], если протоны титруются последовательно, то на кривой титрования должно наблюдаться хотя бы два скачка. Однако их не наблюдается даже при титровании достаточно концентрированных растворов ( $c \leq 0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ ).

Для объяснения этого эффекта нами была предложена модель, основанная на том, что лимонная кислота в растворах находится в димерной форме. Структурная формула димера лимонной кислоты, построенная с помощью программы HyperChem, изображена на рисунке 3.87.

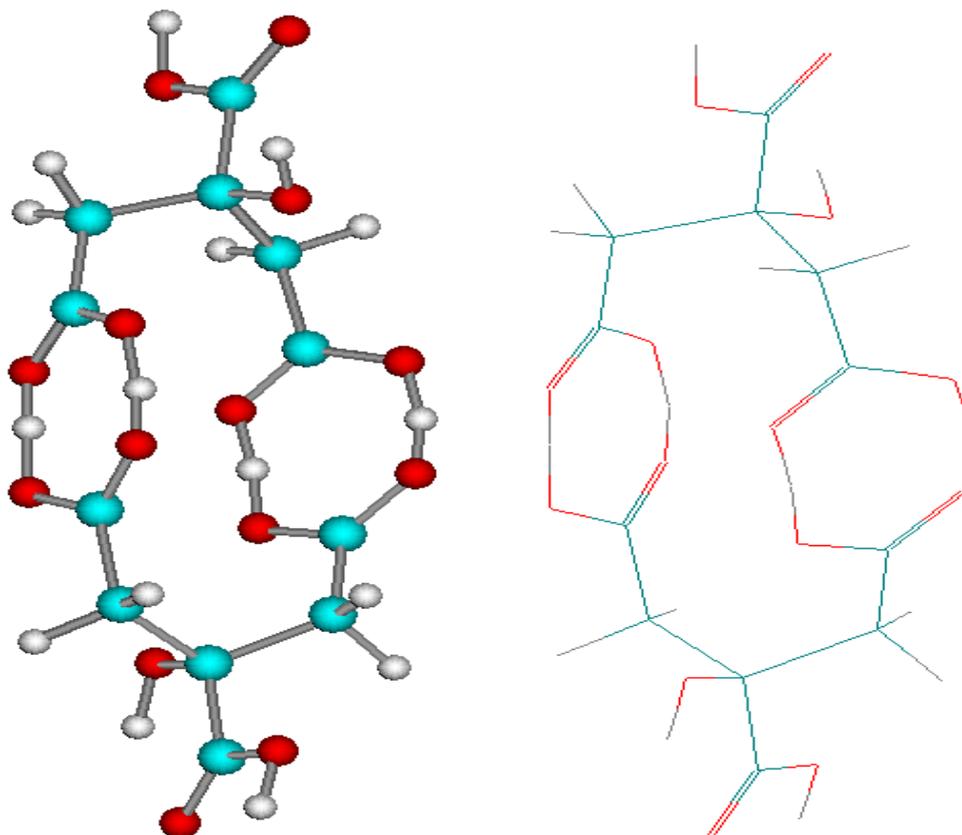


Рисунок 3.87 – Структурная формула димера лимонной кислоты

Эта модель может быть описана следующими уравнениями.

Материальный баланс по частицам кислоты, рассчитан по формуле (3.84):

$$c/2 = [\text{H}_6\text{A}_2] + [\text{H}_5\text{A}_2]^- + [\text{H}_4\text{A}_2]^{2-} + [\text{H}_3\text{A}_2]^{3-} + [\text{H}_2\text{A}_2]^{4-} + [\text{HA}_2]^{5-} + [\text{A}_2]^{6-}. \quad (3.84)$$

Условие электронейтральности – по формуле (3.85):

$$[\text{H}]^+ + [\text{Na}]^+ - K_w/[\text{H}]^+ = B. \quad (3.85)$$

Далее для упрощения выводов заряды частиц и квадратные скобки опущены.

Выражения для последовательных констант диссоциации – по уравнениям (3.86) – (3.92):

$$K_{a1} = \text{H} \cdot \text{H}_5\text{A}_2 / \text{H}_6\text{A}_2; \quad (3.86)$$

$$K_{a2} = \text{H} \cdot \text{H}_4\text{A}_2 / \text{H}_5\text{A}_2; \quad (3.87)$$

$$K_{a3} = \text{H} \cdot \text{H}_3\text{A}_2 / \text{H}_4\text{A}_2; \quad (3.89)$$

$$K_{a4} = \text{H} \cdot \text{H}_2\text{A}_2 / \text{H}_3\text{A}_2; \quad (3.90)$$

$$K_{a5} = \text{H} \cdot \text{HA}_2 / \text{H}_2\text{A}_2; \quad (3.91)$$

$$K_{a6} = \text{H} \cdot \text{A}_2 / \text{HA}_2. \quad (3.92)$$

С учетом выражений для констант диссоциации (3.86) – (3.92), получаются выражения (3.93), (3.94):

$$\begin{aligned} A_2 = c/2 \{ & \text{H}^6/K_{a1-6} + \text{H}^5/K_{a2-6} + \text{H}^4/K_{a3-6} + \text{H}^3/K_{a4-6} + \text{H}^2/K_{a5-6} + \\ & + \text{H}/K_{a6} + 1 \}; \end{aligned} \quad (3.93)$$

$$\begin{aligned} A_2 = B / \{ & \text{H}^5/K_{a2-6} + 2\text{H}^4/K_{a3-6} + 3\text{H}^3/K_{a4-6} + 4\text{H}^2/K_{a5-6} + \\ & + 5\text{H}/K_{a6} + 6 \}; \end{aligned} \quad (3.94)$$

После умножения выражений (3.93) и (3.94) друг на друга и заменой  $Y = 2B/c$  получается окончательное решение в виде (3.95):

$$\begin{aligned} \{ & \text{H}^5/K_{a2-6} + 2\text{H}^4/K_{a3-6} + \dots + 5\text{H}/K_{a6} + 6 \} = Y \{ \text{H}^6/K_{a1-6} + \\ & + \text{H}^5/K_{a2-6} + \text{H}^4/K_{a3-6} + \text{H}^3/K_{a4-6} + \text{H}^2/K_{a5-6} + \text{H}/K_{a6} + 1 \}; \end{aligned} \quad (3.95)$$

Анализом решений уравнения (3.95) для точек  $Y = 1$ ;  $Y = 2$ ;  $Y = 3$ ;  $Y = 4$ ;  $Y = 5$ ; найдено:

$$K_{a1}K_{a2} = H_1^2; K_{a2}K_{a3} = H_2^2; K_{a3}K_{a4} = H_3^2; \quad (3.96)$$

$$K_{a1} K_{a6} = K_{a2} K_{a5} = K_{a3}K_{a4} = H_3^2 = a^2; \quad (3.97)$$

Для сопоставления предложенной модели (лимонная кислота в растворах находится в димерной форме) с экспериментом, по данным рисунка 3.86 была построена зависимость рН от  $Y$  (рис. 3.88). На рисунке 3.88 крестиками отмечены точки, координаты которых приведены в таблице 3.56.

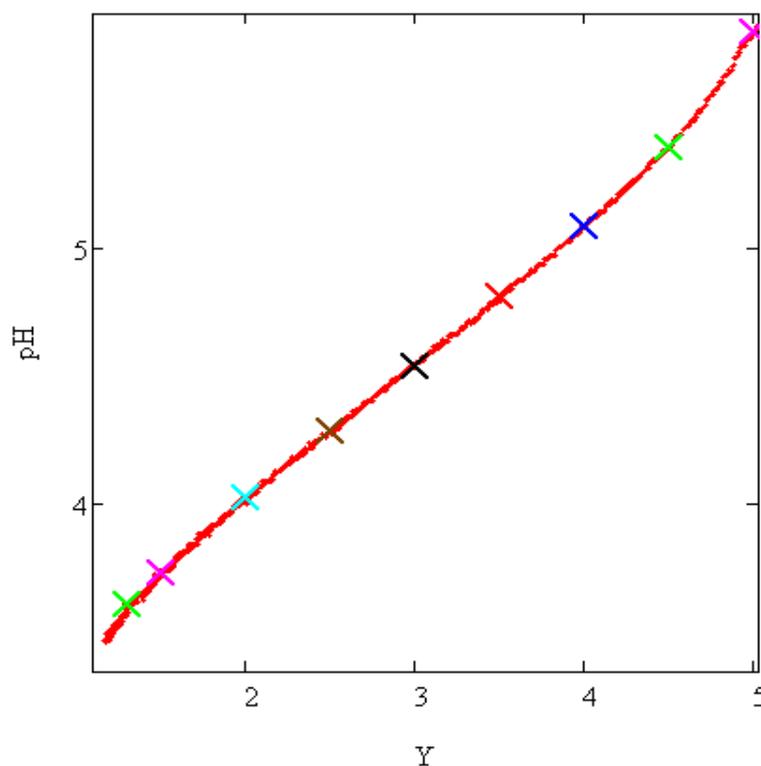


Рисунок 3.88 – Данные для проверки уравнения (3.95) и его решений (по данным рисунка 3.86)

Таблица 3.56 – Координаты точек, отмеченных на рисунке 3.84

Y	1	1,3	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
pH	3,290	3,601	3,728	4,019	4,280	4,540	4,810	5,085	5,399	5,852

Используя данные таблицы 3.56 и подставляя их в уравнение (3.95), было выведено шесть уравнений с координатами при  $Y = 1,5; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0$  и  $4,5$ . На основе этих уравнений была получена матрица, решение которой позволило найти последовательные константы ионизации димерной формы лимонной кислоты (табл. 3.57).

Таблица 3.57 – Константы ионизации лимонной кислоты ( $c = 6,025 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; кулонометрическое определение на фоне 1,0 моль/дм<sup>3</sup> KCl)

Константы ионизации, моль/дм <sup>3</sup>	Прямое определение	Обратное определение	Среднее значение	Относительная ошибка, %
$K_{a1}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	12
$K_{a2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	8
$K_{a3}$	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	3
$K_{a4}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	3
$K_{a5}$	$7,38 \cdot 10^{-6}$	$6,23 \cdot 10^{-6}$	$6,81 \cdot 10^{-6}$	8
$K_{a6}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$	$4,30 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-7}$	12

Примечание: обратное определение проводили из условия (3.97)

Для подтверждения предложенной математической модели в уравнении 3.95 по полученным значениям констант были рассчитаны соответствующие произведения между ними и сопоставлены с условиями (3.96) и (3.97) (табл. 3.58). По соотношению между парами текущих значений констант диссоциации

рассчитаны изменения энергии Гиббса при последовательной диссоциации протонов лимонной кислоты (табл. 3.58).

Таблица 3.58 – Проверка решения уравнения (3.95) и условий (3.96) и (3.97)

Функция	Значение	Функция	Значение	Функция	Значение	$\Delta G = RT \ln(K_{ai}/K_{a(i+1)}), \text{ кДж}$
$K_{a1} K_{a2}$	$2,121 \cdot 10^{-7}$	$H_1^2$	$2,625 \cdot 10^{-7}$	$K_{a1}/K_{a2}$	14,011	6,541
$K_{a2} K_{a3}$	$8,545 \cdot 10^{-9}$	$H_2^2$	$9,162 \cdot 10^{-9}$	$K_{a2}/K_{a3}$	1,772	1,418
$K_{a3} K_{a4}$	$8,326 \cdot 10^{-10}$	$H_3^2$	$8,318 \cdot 10^{-10}$	$K_{a3}/K_{a4}$	5,791	4,352
$K_{a4} K_{a5}$	$8,163 \cdot 10^{-11}$	$H_4^2$	$6,761 \cdot 10^{-11}$	$K_{a4}/K_{a5}$	1,761	1,402
$K_{a5} K_{a6}$	$3,338 \cdot 10^{-12}$	$H_5^2$	$1,979 \cdot 10^{-12}$	$K_{a5}/K_{a6}$	13,886	6,519
$K_{a1} K_{a6}$	$8,453 \cdot 10^{-10}$	$H_3^2$	$8,318 \cdot 10^{-10}$			
$K_{a2} K_{a5}$	$8,378 \cdot 10^{-10}$	$H_3^2$	$8,318 \cdot 10^{-10}$			
$K_{a3} K_{a4}$	$8,326 \cdot 10^{-10}$	$H_3^2$	$8,318 \cdot 10^{-10}$			

Как видно из таблицы 3.58, экспериментальные данные хорошо описываются предложенной математической моделью, что подтверждает существование лимонной кислоты и её анионных форм в виде димеров.

Довольно небольшим изменением энергии Гиббса в системе при переходе от одной ступени диссоциации к другой, а также наличием шести констант диссоциации объясняется монотонный вид зависимости рН от  $t$  (рис. 3.86).

Для дополнительной проверки на основании полученных констант были построены кривые распределения частиц  $[H_6A_2]$ ,  $[H_5A_2]^-$ ,  $[H_4A_2]^{2-}$ ,  $[H_3A_2]^{3-}$ ,  $[H_2A_2]^{4-}$ ,  $[HA_2]^{5-}$ ,  $[A_2]^{6-}$  (рис. 3.89) по уравнениям (3.93) и (3.94). (Димерная форма аниона  $[A_2]^{6-}$  лимонной кислоты не распадается на мономеры, так как, скорее всего, образует прочную связь с водой).

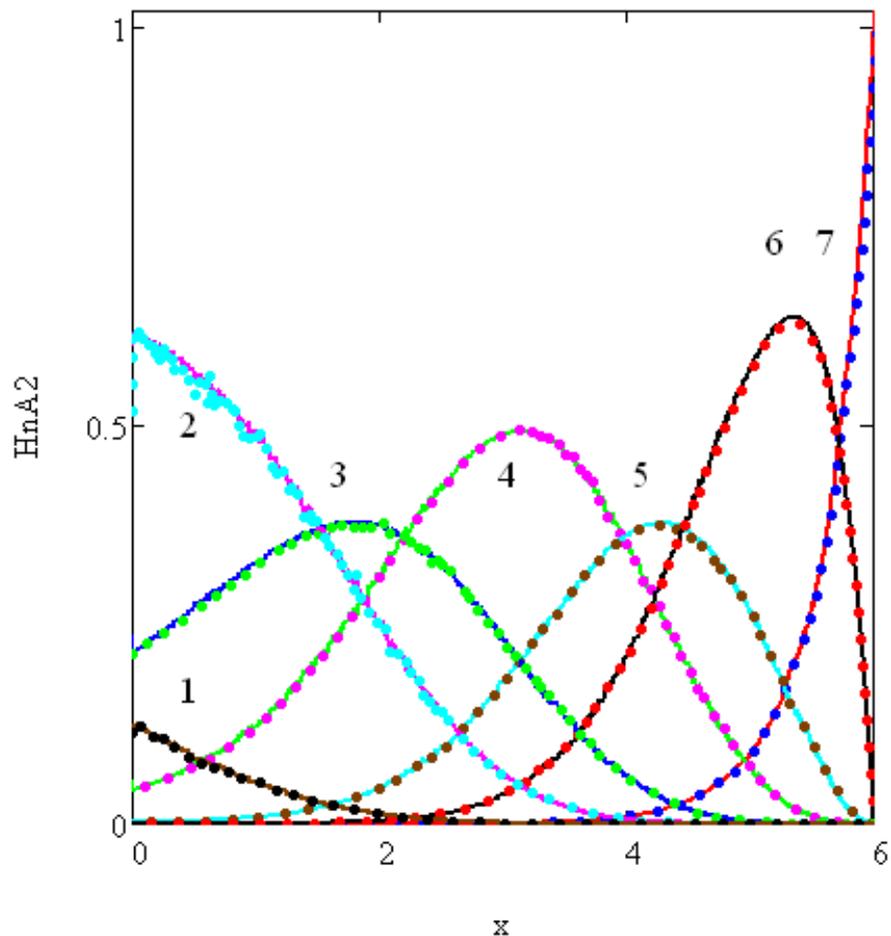


Рисунок 3.89 – Кривые изменения относительной концентраций димерных форм лимонной кислоты в процессе титрования

На рисунке 3.89 сплошной линией обозначен расчёт по уравнению (3.94), а точками – по уравнению (3.95). Как видно, эти значения практически совпадают, что дополнительно подтверждает предположенную нами модель.

$$1 - \frac{[H_6A_2]}{c_{исх}}; 2 - \frac{[H_5A_2^-]}{c_{исх}}; 3 - \frac{[H_4A_2^{2-}]}{c_{исх}}; 4 - \frac{[H_3A_2^{3-}]}{c_{исх}}; 5 - \frac{[H_2A_2^{4-}]}{c_{исх}}; 6 - \frac{[HA_2^{5-}]}{c_{исх}}; 7 - \frac{[A_2^{6-}]}{c_{исх}}.$$

Оценку достоверности результатов, полученных по этим кривым, проводили по уравнению (3.98).

$$s_i = \sqrt{\left( \frac{H3A'_{2i} - H3A_{2i}}{H3A'_{2i} + H3A_{2i}} \right)^2} \quad (3.98)$$

Здесь  $s_i$  дисперсия между парой текущих значений. Зависимость этой величины от степени нейтрализации в текущий момент времени ( $x$ ) показана на рисунке 3.90.

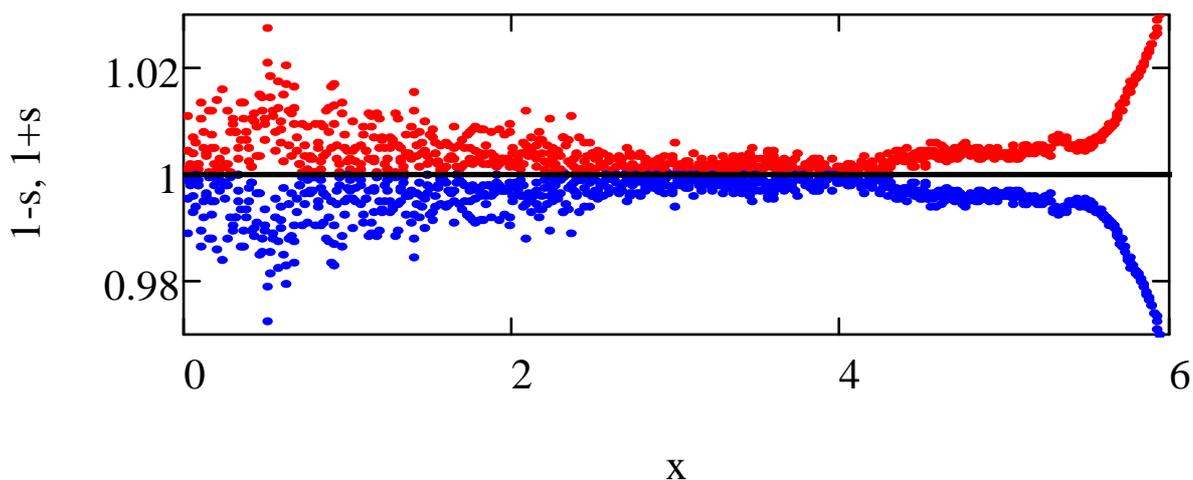


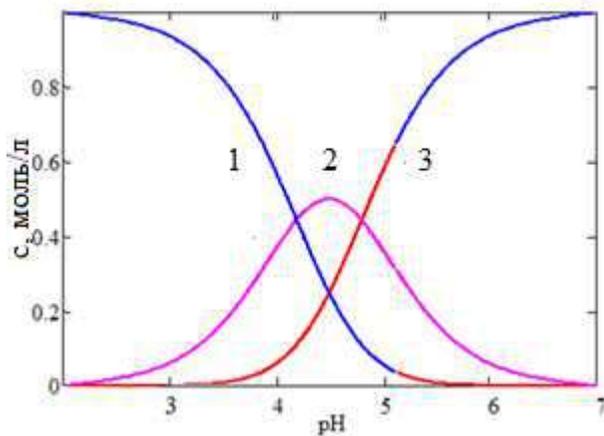
Рисунок 3.90 – График зависимости дисперсии от степени нейтрализации в текущий момент времени

Из рисунка 3.90 видно, что погрешность в расчетах по двум уравнениям не превышает 2% для любой точки на кривой титрования. Таким образом, проведенные исследования и их математическая обработка подтвердили существование лимонной кислоты (для сильно разбавленных растворов), как и ряда некоторых органических кислот [258–262, 307, 318] в димерной форме, что имеет важнейшее значение при разработке методик по идентификации винодельческой продукции.

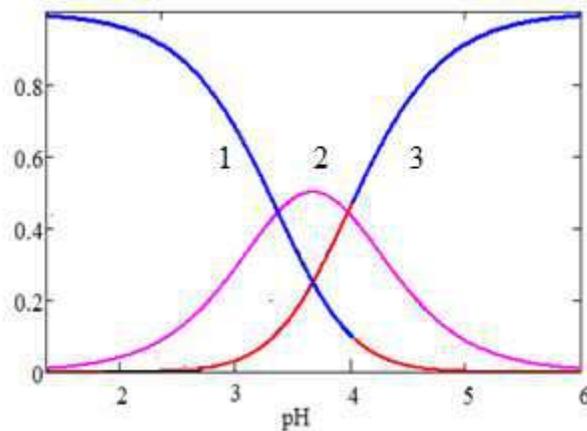
В заключение рассмотрим зависимости кривых распределения различных молекулярных и анионных форм изученных кислот от pH (рис.3.91a –3.92e). Рисунки построены по результатам найденных выше констант диссоциации изученных кислот в координатах: концентрация частиц – pH. (Константы диссоциации всех изученных кислот приведены в приложении К).

Из этих рисунков видно, что в области рН 2,7 – 3,7 (характерный диапазон значений для большинства исследованных вин) доминирующей частицей является анион винной кислоты состава  $H_2A_2$ . То, что начальный диапазон рН лежит в интервале 2,7 – 3,7 говорит о том, что винная кислота содержится в основном в виде кислой соли (битартрата), что обуславливает характерный вкус и высокую буферность вин. Из рисунка 3.91а видно, что в данных условиях уксусная кислота практически не диссоциирует. Для молочной кислоты (рис. 3.91б) в указанном диапазоне рН доля протонов, поставляемых данной кислотой в раствор, не превышает 25 % от концентрации всей молочной кислоты. Доля яблочной кислоты в форме  $H_3A_2$  в интервале рН 2,7 – 3,7 составляет 20 – 25% от ее концентрации. Концентрация кислой соли яблочной кислоты  $H_2A_2$  меняется и варьирует от 1 до 40 %. Янтарная кислота в данном диапазоне рН существует практически полностью в виде  $H_3A_2$ . Лимонная кислота – в виде частицы  $H_5A_2$ . Следует отметить также, что в процессе титрования наибольшей концентрации у лимонной кислоты (70 %) достигают частицы  $H_5A_2$  и  $HA_2$ .

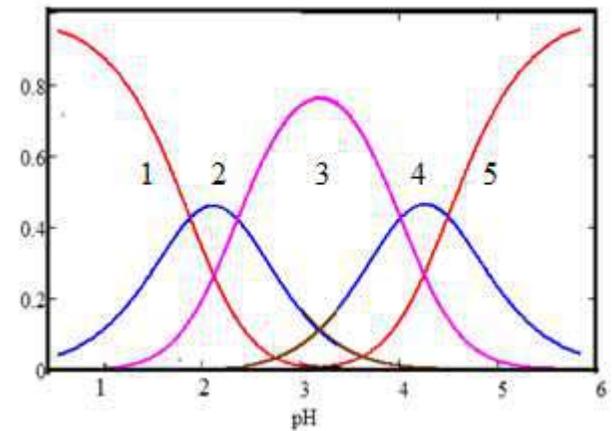
Из того факта, что диссоциация одной кислоты более сильной подавляет диссоциацию следующей за ней по силе кислоты, можно утверждать, что оттенки кислого вкуса вина определяются, в первую очередь, винной, яблочной и молочной кислотами. Наличие димерных форм определяет не последовательную ступенчатую диссоциацию форм кислот, а смешанную. Например, после диссоциации винной кислоты по первой ступени, одновременно с началом ее диссоциации по второй ступени начинается диссоциация яблочной и молочной кислот по первой ступени. Когда яблочная кислота начинает диссоциировать по второй ступени, то димер винной кислоты в соизмеримых количествах начинает диссоциировать по третьей ступени и т.д. Наличие такой совместной диссоциации кислот определяет форму кривой титрования вина и отвечает за гармоничное, сложное восприятие кислотности. Хотя вкус каждой из изученных кислот оригинален и может быть определен органолептически.



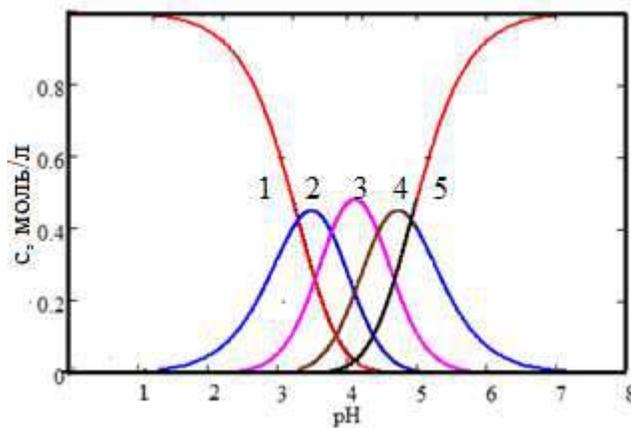
а – уксусная кислота,  
 $c = 2,10 \times 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>



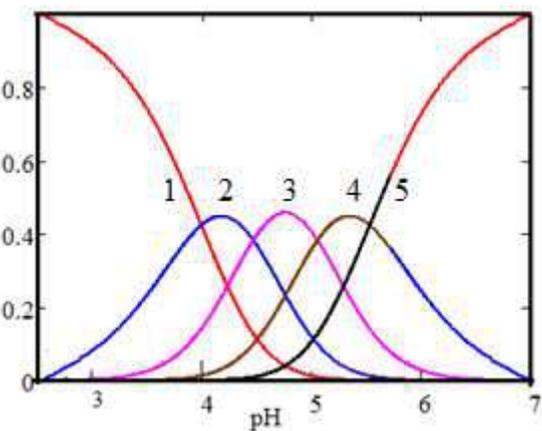
б – молочная кислота,  
 $c = 1,57 \times 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>



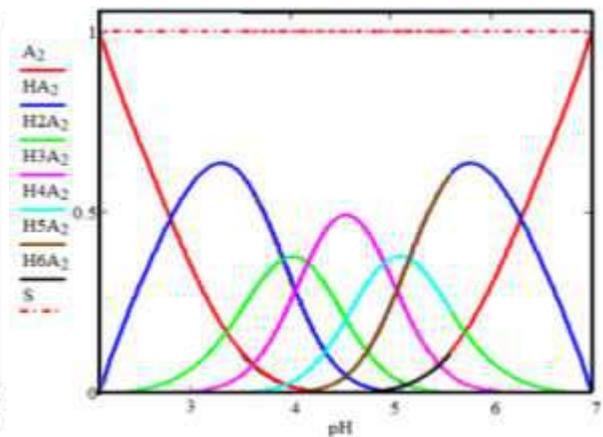
в – винная кислота;  
 $c = 1,578 \times 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>



г – яблочная кислота;  
 $c = 1,525 \times 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>



д – янтарная кислота;  
 $c = 1,12 \times 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>



е – лимонная кислота;  
 $c = 0,603 \times 10^{-3}$ , моль/дм<sup>3</sup>

Рисунок 3.91 – Зависимости кривых распределения различных молекулярных и анионных форм изученных кислот от рН.

Здесь: 1– $\text{H}_2\text{A}_2$  и  $\text{H}_4\text{A}_2$ ; 2– $\text{HA}_2^-$  и  $\text{H}_3\text{A}_2^-$ ; 3– $\text{A}_2^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{A}_2^{2-}$ ; 4– $\text{HA}_2^{3-}$ ; 5–  $\text{A}_2^{4-}$

На основании анализа кривых титрования изученных вин установлено, что основной солевой формой является наименее растворимый битартрат калия (КНА) или его димер ( $K_2H_2A_2$ ). Следовательно, калий и винная кислота являются природными регуляторами содержания винной кислоты и калия в вине, то есть их молярное соотношение близко к 1. Данное наблюдение позволило разработать методы определения кислотности, косвенного определения содержания солевой части, золы и ее щелочности, буферности винодельческих продуктов.

На кривых титрования вин наблюдается две особенности. Конец титрования наступает в более кислой области, чем конец титрования чистых кислот, и область скачка титрования более растянута. Первое наблюдение позволило нам установить корреляцию между конечным значением рН титрования пробы и содержанием аминокислот и разработать методику определения концентрации суммы свободных аминокислот. Второе наблюдение связано с многообразием кислот в подлинных винах и коррелирует с концентрацией фенольных веществ. Что позволило разработать методику определения степени разбавления вина и косвенно подтверждать выдержку вин в контакте с древесиной дуба. Близость значений рН при завершении титрования пробы и наклона в области скачка титрования к аналогичным значениям кривым титрования модельных растворов, содержащих определенное количество изученных кислот, однозначно свидетельствует о фальсификации вина или нарушении технологии. При анализе кривых титрования вин с выдержкой в дубовой таре было отмечено, что вид кривых титрования характеризовался двумя скачками, расстояние между которыми коррелировало ( $R = 0,5$ ) с суммой фенольных веществ и ( $R = 0,9 - 1,0$ ) с концентрацией антоцианов.

### **3.9 Разработка алгоритма оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции**

В последние годы в ЮФО ведется работа по развитию виноградовинодельческой отрасли, направленная на снижение импортозависимости и увеличение объемов производства качественной винодельческой продукции [325]. В Краснодарском крае – ведущем регионе Российской Федерации по производству винограда, намечена тенденция к постоянному увеличению площадей виноградников [326]. Успешно продолжается работа по клоновой селекции в ведущих виноградарских предприятиях Кубани [326]. Однако виноделам по-прежнему значительно не хватает собственного виноградного сырья, производители используют импортные виноматериалы сомнительного качества, часто без сортовой принадлежности, что делает зависимым готовую продукцию от состава ввозимого сырья [325, 327–328]. Также недостатками современных технологий является переработка некондиционного винограда, применение схем переработки винограда без учета сортовых и природно-климатических особенностей, составление ассамбляжей и купажей методом «проб и ошибок», определяя пропорции по результатам дегустации, проведение технологических этапов производства, используя одинаковые режимы винификации, обработки, выдержки для винограда разного качества.

Для решения проблемы повышения качества и конкурентоспособности готовой продукции важное место занимает совершенствование методов прогнозирования и оценки качества сырья, полуфабрикатов и продукции на всех этапах ее производства, основанных на теоретических положениях, установленных закономерностях изменения наиболее информативных критериев качества, анализ которых позволит оптимизировать элементы технологии с целью получения продукции заданных свойств независимо от года урожая или выявлять фальсификат на стадии закупки сырья, обращения и реализации продукции.

С этой целью, нами разработаны методики и предложен алгоритм прогнозирования и оценки качества винодельческой продукции, базирующийся на полученных фундаментальных знаниях об установленной зависимости изменения в вино материале количественного состава органических кислот, катионов и специфических критериев анионного и катионного состава в процессе брожения и на стадии формирования вина от сорта винограда, технологических операций и их режимов, в том числе выдержки; новых фундаментальных знаниях о кислотно-основных равновесиях в продуктах виноделия основных моно-, двух- и трех-основных кислот, выявленных величинах концентрационных констант диссоциации кислот; теоретическом обосновании возможности автоматического определения общей кислотности, титруемой кислотности, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, рН, зольности, буферности и суммы свободных аминокислот в винах и сырье для их производства кулонометрически генерируемым титрантом, с непрерывной записью всей кривой с помощью потенциометрической индикации.

В подлинных продуктах виноделия (исключение составляют коньяки и коньячные спирты) содержится более 35 органических кислот, каждая из которых отличается степенью диссоциации и скоростью нейтрализации в процессе титрования. Кроме того, винодельческая продукция содержит в своем составе катионы металлов, которые связывают определенную часть кислот, и их концентрация влияет на вид кривых титрования. Качественной винодельческой продукции соответствует сложный состав кислот, их соотношение связанных с металлами форм и свободных, которые возможно установить только с применением математического интегрального анализа данных кислот. В результате многолетних научных исследований нами выявлены закономерности кислотно-основного состава и органолептические характеристики различной винодельческой продукции, которые позволили предложить расчетные способы обработки регистрируемых потенциометрических кривых титрования с

кулонометрической генерацией основания, разработать новые критерии качества и установить их количественные диапазоны, по которым можно оперативно и объективно определить массовую концентрацию общих и титруемых кислот в продуктах виноделия, и, как следствие, получить дополнительную информацию об активной кислотности, буферной емкости, содержании калия, зольности, наличии аминокислот, степени разведения, отношении содержания титруемых кислот к общей кислотности в анализируемой продукции. Кроме того, предложен метод интегрального анализа фенольных веществ, результаты которого могут быть использованы как для выявления фальсификатов, так и при идентификации винодельческой продукции с защищенными географическим указанием и наименованием места производства в качестве «отпечатков пальцев» данной продукции.

Алгоритм можно применять для решения различных задач, выдвинутых практикой виноделия:

- экспрессное одновременное определение ряда показателей винодельческой продукции, используемых для ее идентификации и оценки качества;
- установление технической зрелости винограда;
- определение качества и подлинности столовых виноматериалов, в том числе импортных;
- прогнозирование качества готовой продукции на основе интегральной оценки виноградного сусла;
- выявление фальсифицированной продукции;
- отнесение продукции к различным категориям и подтверждение уровня качества (напитки винные, столовые вина, ликерные вина, высококачественные вина);

– расчет для составления ассамбляжей, купажей или проведения софментации с целью получения качественной продукции.

Алгоритм предполагает контроль образца винопельческой продукции на соответствие физико-химических показателей, нормируемых в нормативных документах, действующих на территории РФ с применением стандартизированных методик; в зависимости от цели и объекта контроля определение органолептических показателей продукции; анализ результатов; выбор дополнительных показателей и методов оценки с применением авторских разработок; проведение дополнительных испытаний образца; анализ полученных результатов; принятие решений (рисунок 3.92).

Авторские разработки позволили:

– создать методики определения массовой концентрации общих и титруемых кислот, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, рН, зольности, буферности и суммы свободных аминокислот в винах (соках) методом автоматического титрования кулонометрически генерируемым титрантом, с записью кривых рН– $t$  (потенциометрическая регистрация) (приложение Ж);

– создать критериальные методы идентификации вин и сырья для их производства на основе анализа кривых титрования (приложение Ж);

– предложить способ купажа сусел с учетом вида их кривых титрования для повышения качества вин (приложение И);

– обосновать способ прогнозирования качества вин по кривым титрования сусла;

Схема испытаний продукции приведена в таблице 3.59.

Основной идеей предложенного подхода является экспрессное нахождение нескольких параметров, одновременная подделка которых невозможна, что позволяет дать объективную оценку качеству винопельческой продукции.

Важной составляющей полученных разработок является – винопельческая продукция высокого качества.

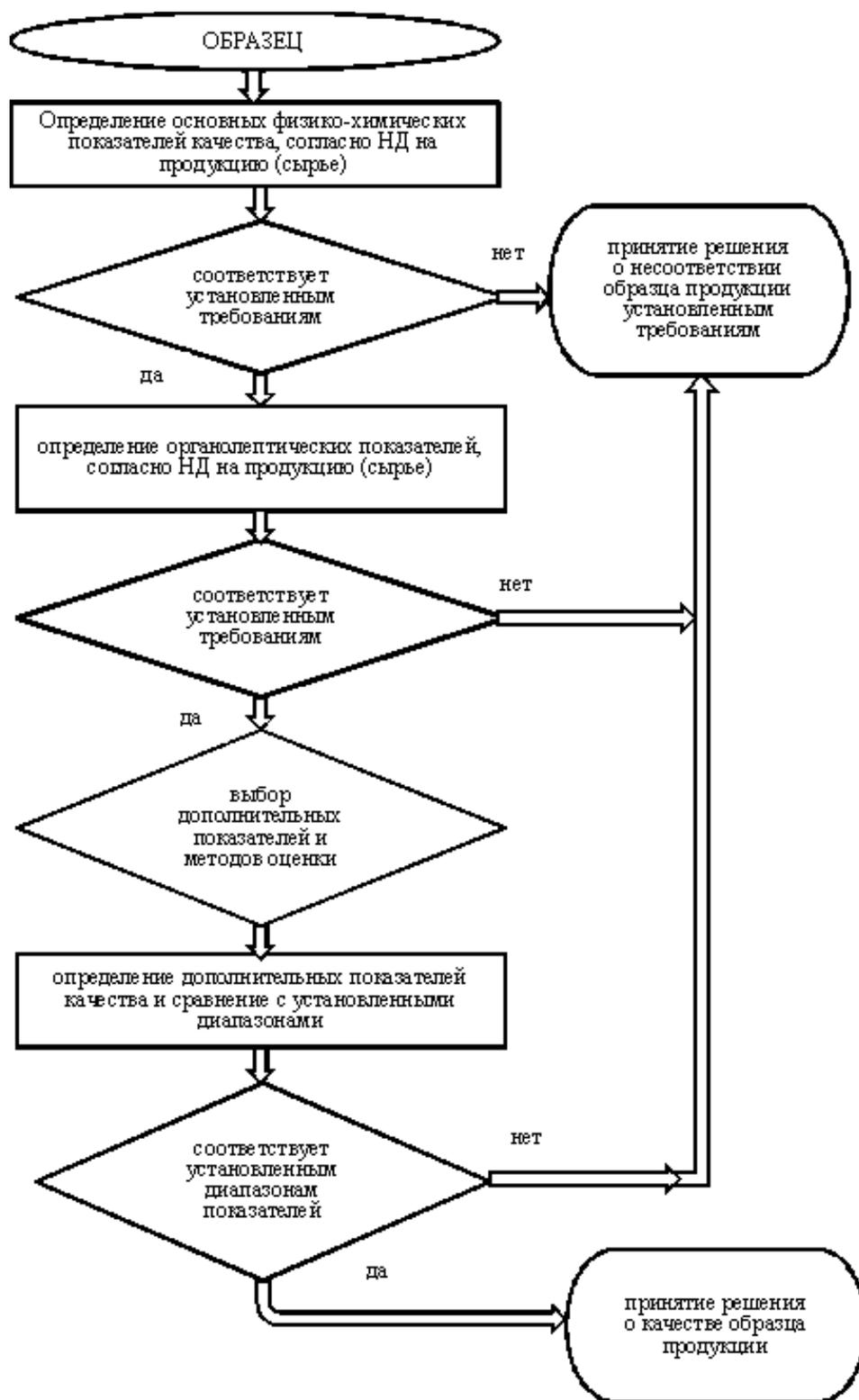


Рисунок 3.92 – Алгоритм оценки качества образца винодельческой продукции

Таблица 3.59 – Схема оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции

Проблема	Продукция	Задача	Предварительный контроль	Авторские научно-практические разработки	Результативность
1	2	3	4	5	6
Фальсификация готовой продукции	Напитки винные	Идентификация, выявление винной основы	Проведение испытаний готовой продукции на соответствие требованиям ГОСТ 31729-2015	Методика определения степени разбавления вина	Выявление продукции, приготовленной с нарушением технологии
	Вина столовые	Идентификация	Проведение испытаний готовой продукции на соответствие требованиям ГОСТ 32030-2013	Метод подтверждения подлинности на основе специфических критериев	Выявление продукции, приготовленной с нарушением технологии
	Вина ликерные	Идентификация	Проведение испытаний готовой продукции на соответствие требованиям ГОСТ 32715-2014	Методика определения концентрации общей суммы кислот и их титруемой части, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, активной кислотности, буферной емкости и зольности, определение катионов металлов с применением ионоселективных электродов, и анализ спектральных характеристик	Выявление продукции, приготовленной с нарушением технологии
Качество	Высококачественные вина	Подтверждение подлинности	В зависимости от объекта проведение испытаний готовой продукции на соответствие требованиям ГОСТ 32030-2013, ГОСТ 32715-2014, ГОСТ Р 55242-2012	Методика подтверждения подлинности на основе специфических критериев, характерных для высококачественных вин, оценка первой и второй производных от кривой титрования проб вин, анализ спектральных характеристик	Подтверждение идентичности продукции заявленному наименованию

Продолжение таблицы 3.59

1	2	3	4	5	6
Качество	Игристые вина традиционного наименования	Повышение качества готовой продукции	Определение показателей виноматериалов столовых сухих в соответствии с ГОСТ 33336-2015, приложение А	Методика определения специфических критериев, характерных для высококачественных вин в виноматериалах для каждого сорта винограда, составление купажа виноматериалов на основе расчетных критериев	Оптимизация производственных купажей виноматериалов для проведения вторичного брожения
	Сырье и виноматериалы на всех этапах контроля технологического процесса	Управление качеством винодельческой продукции	Контролируемые показатели в зависимости от объекта контроля, предусмотренные технологической инструкцией на производство винодельческой продукции конкретного наименования	Методика определения критериев, представляющих собой интегральный анализ анионного и катионного состава винодельческой продукции, активной кислотности, буферной емкости и зольности, суммы аминокислот, нахождение производных от кривой титрования виноматериалов (сусла) определение катионов металлов с применением ионоселективных электродов, контроль органических кислот	Получение дополнительной информации о ходе технологических процессов для возможности в случае необходимости оперативного внесения соответствующих коррективов
Закупка импортных столовых виноматериалов	Определение качества импортных столовых виноматериалов	Выявление фальсифицированных виноматериалов, прогнозирование качества готовой продукции	Определение показателей на соответствие требованиям ГОСТ 32030-2013	Методика определения критериев, представляющих собой интегральный анализ анионного и катионного состава винодельческой продукции, активной кислотности, буферной емкости и зольности, суммы аминокислот	Определение подлинности импортных виноматериалов

### **3.10 Расчет экономического эффекта от внедрения разработанных методик**

В результате проведенных исследований предложены методики, оформленные в виде стандартов организации с оцененными показателями прецизионности (табл. 3.60):

СТО 00668034-041-2013 Винодельческая продукция. Определение молярной и массовой концентраций общей суммы неорганических и органических кислот и их титруемой части, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов методом непрерывного потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта.

СТО 00668034-046-2013 Вина и виноматериалы столовые. Определение подлинности методом непрерывного потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта.

СТО 00668034-056-2014 Вина и виноматериалы столовые. Метод подтверждения подлинности на основе специфических критериев.

СТО 00668034-066-2015 Винодельческая продукция. Метод определения разбавления.

СТО 00668034-083-2016 Винодельческая продукция. Методика определения активной кислотности, буферной емкости, зольности, суммы аминокислот.

СТО 00668034-084-2016 Винодельческая продукция. Методика определения катионов калия, кальция, натрия, магния с применением ионоселективных электродов.

Методики обладают оперативностью, высокой достоверностью, предполагают использование недорогих, широко распространенных оборудования и реактивов и имеют невысокие трудозатраты.

Таблица 3.60 – Показатели прецизионности методик в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2, 6

Метрологические характеристики	Номер СТО			
	041	066	083	084
Предел повторяемости, $r$ , %, $P=0,95, n=2$	2	14	6	2
Предел воспроизводимости, $R$ , %, $P=0,95, n=2$	4	28	12	4
Границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95, n=2, \pm \delta$ , %	4	20	10	4

Техническим результатом разработок является повышение объективности и достоверности информации об оценке качества анализируемого образца винодельческой продукции, снижение длительности способа и трудозатрат, который достигается тем, что при оценке качества винодельческой продукции определяют показатели кислотно-основного состава образца винодельческой продукции посредством анализа параметров кривой потенциометрического титрования с кулонометрически генерированным основанием анализируемой пробы при автоматической записи кривых титрования и последующей математической обработке данных. При этом необходимость этапа пробоподготовки отсутствует. Кроме того, проводят параллельно титрование трех (двух) проб, что в несколько раз сокращает время на единичный анализ, и определяют показатели пробы, позволяющие оценить кислотно-основной состав

в пробе винодельческой продукции и косвенно – разнообразие присутствующих в ней компонентов, одновременная подделка которых невозможна.

Таким образом, предложенные разработки обладают значительными преимуществами и экономическими эффектами в сравнении с существующими (табл. 3.61).

В результате внедрения в практическую деятельность лабораторий методов потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания и математическим анализом полученных кривых титрования появляется возможность достижения технолого-экономических эффектов.

Технологические эффекты:

- сокращение времени проведения анализа в 2 раза;
- увеличение количества проведенных исследований образцов вина в 2 раза;
- повышение точности проведения анализа;
- уменьшение пробных образцов вина для анализа в 10 раз.

Экономические эффекты;

– сокращение издержек на проведение анализа на 20 %, за счет уменьшения материальных затрат на приобретение реактивов, вспомогательных материалов (химическая посуда); издержек на заработную плату с начислениями в расчете на 1 анализ; экономии удельных накладных расходов;

– увеличение объемов оказываемых услуг в 2 раза за счет сокращения времени проведения анализа, при этом затраты на проведение анализа сокращаются на 20 %.– рост прибыли от оказываемых услуг на 20 %;

- увеличение рентабельности оказываемых услуг на 15 пунктов;
- период окупаемости капитальных вложений 2,4 мес.

Таблица 3.61 – Расчет экономической эффективности

Показатель	До внедрения	После внедрения разработки	Абсолютное отклонение, +/-
1 Стоимость установки, тыс. руб.	–	300	300,0
2 Количество анализов, шт./мес.	400	800	400,0
3 Цена оказываемой услуги, руб./анализ	2000	1800	-200,0
4 Себестоимость оказываемой услуги, руб./анализ	1667	1333	-333,3
5 Прибыль от оказываемых услуг			0,0
руб./анализ	333	467	133,3
тыс. руб. в год	533,3	1493,3	960,0
6 Рентабельность оказываемой услуги, %	20	35	15,0
7 Окупаемость капитальных вложений, мес.	-	2,4	2,4

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных многолетних исследований теоретически обоснованы и разработаны принципиально новые перспективные методы оценки качества винодельческой продукции, совмещающие амперостатическую кулонометрию с непрерывной потенциометрической индикацией измерений и математический анализ. Предложенные методы позволяют осуществлять экспрессный и достоверный контроль качества винодельческой продукции на разных этапах технологической цепи. В процессе разработки методов был выполнен полный цикл научных исследований от теоретически обоснованных методологических подходов, установления корреляционных зависимостей изменения состава винодельческой продукции от сортовых, природно-климатических и технологических факторов, экспериментального подтверждения выдвинутых моделей до разработки методик контроля с созданием автоматизированного комплекса непрерывного титрования кислот кулонометрически генерированным основанием.

В процессе исследований получены следующие результаты:

1. Теоретически обоснованы методологические подходы к разработке перспективных методов оценки качества винодельческой продукции на основе новых знаний о кислотно-основных равновесиях.
2. Осуществлен мониторинг состава органических кислот и катионов подлинной и фальсифицированной винодельческой продукции различных типов. Впервые выявлена взаимосвязь между качественным составом и видом кривых титрования. Доказано наличие корреляции между концентрацией отдельных компонентов (органические кислоты, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, фенольные вещества, аминокислоты) и значениями критических точек (областей) на кривых потенциометрического титрования. Выделены информативные критерии, характеризующие интегральный показатель состава, соотношений органических кислот и их солей в продукции.

3. Обоснована и экспериментально доказана надежность непрерывного потенциометрического титрования, как модельных систем, так и винодельческой продукции с помощью кулонометрической генерации основания. Найдены оптимальные условия проведения процесса титрования и генерации основания. Концентрация титруемых кислот  $\leq 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, ток электролиза 5 – 20 мА, время электролиза 5 – 20 минут. Создана экспериментальная установка, позволяющая получить непрерывные кривые титрования разбавленных образцов винодельческой продукции в водных растворах электролитов с постоянной ионной силой. Данный прием позволил исключить необходимость титрования до заданного значения рН, применения стандартизованных растворов и значительно упростить математическую обработку результатов. Разработаны и теоретически обоснованы новые методы оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции путем сравнения вида кривых титрования вин с кривыми растворов индивидуальных кислот. Показана надежная корреляционная связь разработанных методов оценки ряда параметров с другими аналитическими методами. Предложены принципиально новые критерии для оценки качества готовой продукции, представляющие собой интегральный состав кислотного и катионного состава вин. Приведены доказательства возможности оценки степени разбавления вина по виду кривых титрования, выведено корреляционное уравнение, с помощью которого можно определить долю вина в винном напитке.

4. На модельных системах доказано существование многоосновных органических кислот вина в димерной форме. Предложены механизмы димеризации кислот вина за счет образования колец между карбоксильными группами с помощью водородных связей. Найдены константы ионизации изученных кислот, построены кривые распределения различных равновесных форм и изменение соотношений между ними в процессе титрования. Обсуждена природа водородных и межмолекулярных связей. Приведены возможные объемные модели с образованием одного или двух внутренних колец димеров

изученных кислот вина. Установлено, что винная кислота оказывает преобладающее влияние на вид кривых титрования.

5. Выявлено влияние сорта винограда, места его произрастания, продолжительности хранения вина на варьирование физико-химических показателей винограда и вина и на значения предложенных критериев качества продукции. Установлены закономерности влияния кислотного состава винодельческой продукции на ее органолептическую оценку. Определены диапазоны критериев для высококачественных столовых вин: для красных вин –  $c = 1,1 \pm 0,1$  (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $\Delta t = 210 \pm 50$  (с),  $pH_0 = 3,8 \pm 0,2$ ,  $pH_1 = 5,2 \pm 0,3$ ,  $pH_2 = 9,0 \pm 0,1$ ,  $\Delta pH = 3,8 \pm 0,4$ ,  $\Delta pH/\Delta t = 0,018 \pm 0,008$ ,  $h_0 = 0,17 \pm 0,05$ ,  $\omega = 70 \pm 10$  (%); для белых –  $c = 1,5 \pm 0,3$  (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $\Delta t = 170 \pm 10$  (с),  $pH_0 = 3,4 \pm 0,05$ ,  $pH_1 = 5,0 \pm 0,05$ ,  $pH_2 = 9,4 \pm 0,05$ ,  $\Delta pH = 4,4 \pm 0,1$ ,  $\Delta pH/\Delta t = 0,026 \pm 0,002$ ,  $h_0 = 0,28 \pm 0,05$ ,  $\omega = 80 \pm 5$  (%). Составлены базы данных.

6. Установлено влияние технологии переработки винограда на кислотный и катионный состав столовых сухих вин, вид кривых титрования. Выявлена зависимость изменения вида кривых титрования, качественного и количественного состава органических кислот и катионов металлов в ходе брожения и выдержке виноматериалов на дрожжевом осадке. Доказана возможность прогнозировать качество готовой продукции по анализу сырья (виноградного сусла).

7. Осуществлен интегральный анализ экспериментальных данных (органические кислоты, катионы металлов, фенольные соединения) винодельческой продукции различных типов. Доказано, что вид кривой титрования представляет собой графический образ конкретного наименования продукции и может быть использован для определения ее аутентичности по расчетному значению предложенного коэффициента. Разработан и опробован ряд методик, применение которых позволяет оперативно и объективно определить по параметрам кривой титрования массовую концентрацию титруемых кислот, суммарное содержание органических кислот, содержание щелочных металлов, в

пересчете на калий, буферную емкость, отношение активной кислотности к титруемой части кислот, рассчитать относительную часть титруемых кислот, зольность, массовую концентрацию аминокислот, степень разведения, найти значения предложенных критериев интегрального состава анализируемой продукции. Установлены диапазоны варьирования показателей и расчетных критериев качества для подлинной продукции, по которым возможно идентифицировать вина и напитки винные. Проведен расчет технико-экономического эффекта от внедрения в практику лаборатории разработанных методик.

8. На основе обобщения полученных теоретических положений и экспериментальных данных разработан алгоритм оценки и прогнозирования качества различной винодельческой продукции, включающий обоснованный перечень дополнительных показателей качества и расчетных критериев, комплекс методик с оцененными показателями качества, оформленных в виде Стандарта организации (СТО): Методика определения молярной и массовой концентраций общей суммы неорганических и органических кислот и их титруемой части, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов методом непрерывного потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта, методика определения подлинности методом непрерывного потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта, метод подтверждения подлинности на основе специфических критериев, метод определения степени разбавления, методика определения активной кислотности, буферной емкости, зольности, суммы аминокислот, методика определения катионов калия, кальция, натрия, магния с применением ионоселективных электродов. Применение алгоритма предполагает решать следующие задачи оценки качества винодельческой продукции: идентификация, выявление винной основы, производственный контроль, контроль качества готовой продукции, контроль сырья, прогнозирование качества готовой продукции, подтверждение аутентичности образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабаш, И.П. Отечественное виноделие: перспективы развития / И.П. Барабаш, Е.С. Романенко, Е.А. Сосюра [и др.] // Современные проблемы науки и образования, Пенза. – 2013. – №1. – С. 423.
2. Правила роста. От чего зависят продажи вина. <http://www.rbc.ru/ins/business/01/06/2015/5565e5269a79476649c1e6f0>.
3. Российский рынок вина в цифрах. <http://www.rbc.ru/ins/business/01/06/2015/5565e5269a79476649c1e6f0>.
4. Оганесянц, Л.А. Изотопные характеристики вин из российского винограда / Л.А.Оганесянц, А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина, А.М.Зякун // Виноградарство и виноделие. – 2015. – № 4. – С. 10–12.
5. Гугучкина, Т.И. Состояние контроля качества в первичном виноделии и возможные направления его развития / Т.И. Гугучкина // СКЗНИИСиВ. – Краснодар, 1999. – 68 с.
6. Косюра, В.Т. Разработка системного принципа управления качеством продукции в виноделии: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук, Ялта. – 1995. – 52 с.
7. Иванова, Л.А. Характеристика качества виноградных вин на основе содержания в них органических кислот / Л. А. Иванова, И. В. Селиверстова. – М.: Пищевая пром-сть, 2006. – 212 с.
8. Родопуло, А.К. Основы биохимии виноделия / А.К. Родопуло. – М.: Книга по Требованию, 2012. – 240 с.
9. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел; под ред. И.А. Мехузла. – М.: Пищевая пром-сть, 1993. – 320 с.
10. Кишковский, З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – М.: Пищевая пром-ть, 1976. – 311 с.
11. Риберо-Гайон, Ж. Теория и практика виноделия [в 4 т.] / Ж. Риберо-Гайон, Э. Пейно, П. Риберо-Гайон, П. Сюдро ; под редакцией Г.Г. Валуйко. Пер. с

франц. Ф.Д. Шитикова: Т. 2. Характеристика вин. Созревание винограда. Дрожжи и бактерии. – М.: Пищевая пром-сть, 1979. – 352 с.

12. Ruffner, H. Die Biogenese von tartrata der Wein reibe / H. Ruffner, D. Rast // Zts. Pflanze physiol. – 1974. – Bd. 73. – P. 45–55.

13. Takimato, K. Conversion of tartrate to malate and monoethyltartrate in grape leaves / K. Takimato, K. Saito, Z. Kasai // Phytochemistry. – 1978. – Vol. 16, № 11. – P. 1641–1645.

14. Nagel, C. Hydroxycinamic acid ester content of must and grape / C. Nagel, S. Baranovsky // Amer. Journ. Enology and Viticulture. – 1979. – Vol. 30, № 3. – P. 198–201.

15. Родопуло, А.К. Об окислительных процессах в виноделии / А.К. Родопуло. – М.: Пищепромиздат, 1962. – 179 с.

16. Lakso, A. Physical properties of phosphoenolpyruvate carboxylase and malic enzyme in grape berries / A. Lakso, W. Kliwer // Americ. J. Enology and Viticulture. – 1975. – Vol. 25, № 2. – P. 75–77.

17. Ruffner, H. P. Phosphoenolpyruvate carboxylase activity in grape berries / H. Ruffner, W. Kliwer // Plant Physiol. – 1975. – V. 56., № 1. – P. 67–71.

18. Валуйко, Г.Г. Виноградные вина / Г.Г. Валуйко – М.: Пищевая пром-сть, 1978. – С. 135–136.

19. Шепелев, А. Ф. Товароведение и экспертиза вкусовых и кондитерских товаров / А. Ф. Шепелев, И. А. Печенежская, К. Р. Мхитарян // Ростов н/Д.: Феникс, 2002. – 544 с.

20. Шевченко, В.В. / Товароведение и экспертиза потребительских товаров / В.В. Шевченко, И.А. Ермилова, А. А. Вытовтов [и др.] – М.: ИНФРА-М, 2001. – 544 с.

21. Позняковский, В. М. Экспертиза напитков / В. М. Позняковский, В. А. Помозова, Т. Ф. Киселёва, Т. Ф. Пермякова Л. В. – Новосибирск: Изд-во Сиб. унив., 2002. – 384 с.

22. Донченко, Л. В., Безопасность пищевой продукции / Л. В. Донченко., В. Д. Надыкта. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 539 с.
23. Елисеев, М. Н. Товароведение и экспертиза вкусовых товаров / М. Н. Елисеев, В. М. Поздняковский. – М: Изд. Академия, 2006. – 304 с.
24. Нечаев, А. П. Технология пищевых производств / А. П. Нечаев, О. М. Шуб, О.М. Аношина [и др.] – М.: КолосС, 2007. – 768.
25. Кудрицкая, Т.Г. Научные основы повышения качества виноградных вин путем оптимизации процессов их производства: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. – Ялта, 1993. – 62 с.
26. Губин, А.Е. Дегустационная оценка виноматериалов и ее зависимость от физико-химических показателей винограда / А.Е. Губин, Е.Н. Губин, Т.И. Гугучкина [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2007. – №4. – С.12–13.
27. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. – М.: Высшая школа, 2004. – Ч. 1, 2. – С. 359–505.
28. Зозуля, А.П. Кулонометрический анализ / А.П. Зозоля. – Л.: Химия, 1968. – 160 с.
29. Агасян, П.К. Кулонометрический метод анализа / П.К. Агасян, Т.К. Хамракулов. – М.: Химия, 1984. – 167 с.
30. Делахей, П. Новые приборы и методы в электрохимии. Теория, аппаратура, применение в аналитической и физической химии / П. Делахей; пер. С. Г. Майрановский [и др.]; ред. Б. В. Эршлер. – М.: Иностран. лит-ра, 1957. – 509 с.
31. Lingane, J.J. Electroanalytical Chemistry / J.J. Lingane // NY: Interscience, 1982. – P. 13–21.
32. Bard, A. Electrochemical Methods. Fundamental a Applied / A. Bard // NY, 1980. – P. 428–570.
33. Косюра, В.Т. Качество во имя жизни / В.Т. Косюра, Л.А. Осипова. – К.: Освита Украины, 2009. – 320 с.
34. ГОСТ ISO 9000-2011. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. – М.: Стандартиформ, 2012. – С. 28.

35. Беридзе, Г.И. Общая характеристика вин кахетинского типа и способы их улучшения / Г.И. Беридзе // Биохимия виноделия. – 1950. – № 3. – С. 171–209.
36. Валуйко, Г.Г. Биохимические основы технологии красных вин: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Краснодар, 1972.– 74 с.
37. Маркосов, В.А. Совершенствование производства красных столовых вин / В.А. Маркосов, О.А. Маркарян // Виноделие и виноградарство СССР. – 1972. – № 7. – С. 23–25.
38. Сиюхова, Н.Т. Обоснование экологизированного возделывания винограда красных сортов для производства качественных сухих вин: автореф. дис. ... канд. с-х. наук. – Краснодар, 2005. – 25 с.
39. Шольц-Куликов, Е.П. Формирование качества винограда для производства вина / Е.П. Шольц-Куликов, Е.В. Каракозова // Виноград и вино России. – 2000. – № 6. – С. 23–24.
40. Шольц-Куликов, Е.П. Технология красного полусладкого вина на основе недобродов / Е.П. Шольц-Куликов, В.Н. Геок // Виноделие и виноградарство. – 2005. – № 6. – С. 32–34.
41. Агеева, Н.М. Физико-химические и биотехнологические основы повышения устойчивости вин к физико-химическим помутнениям: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Краснодар, 2001. – 50 с.
42. Валуйко, Г.Г. Современные способы производства виноградных вин / Г.Г. Валуйко, Д. Цаков, Д. Кадар [и др.] – М.: Легкая и пищ. пром-ть, 1984. – 328 с.
43. Гержикова, В.Г. Биотехнологические основы повышения качества столовых и шампанских виноматериалов: автореф. ... дисс. д-ра техн. наук. – Ялта, 1997. – 47 с.
44. Яланецкий, А.Я. Совершенствование технологии игристых вин: автореф. дис. ... канд. техн. наук, Ялта, 2003. – 18 с.

45. Дишов, И. Прогнозиране качеството на естествено пенливите вина / И. Дишов, С. Дражев // Изв. высш. ин-т пар. стоп. – 1986. – № 3. – С.95–101.
46. Сборник основных правил, технологических инструкций и нормативных материалов по производству винодельческой продукции; под общ. ред. академика Россельхозакадемии Н.Г. Сарисвили. – М.: Пищепромиздат, 1998. – 244 с.
47. Федеральный закон "О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции" от 22.11.1995 N 171-ФЗ.
48. Шольц-Куликов, Е.П. Виноделие по-новому / Е.П. Шольц-Куликов; под ред. Г.Г. Валуйко. – Симферополь: Таврида, 2009. – 320 с.
49. Чепурной, И.П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров / И.П. Чепурной – М.: Дашков и К, 2008. – 460 с.
50. Агеева, Н.М. Идентификация и экспертиза виноградных вин и коньяков / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина. – Краснодар, 2008. – 174 с.
51. Arvanitoyannis, I.S. A review on tomato authenticity: quality control methods in conjunction with multivariate analysis / I.S. Arvanitoyannis, O.B. Vaitsi // Crit. Rev. in Food Sci. and Nutrition. – 2007. – Vol. 47. – P. 676–699.
52. Summar, S. Adulteration of foods – past and present / S. Summar, H. Izmail // Nutrition & Food Sci. – 1995. – № 4. – P. 11–15.
53. Николаева, М.А. Идентификация и фальсификация пищевых продуктов / М.А. Николаева, Д.С. Лычникова, А.Н. Неверов. – М.: Экономика, 2009. – 108 с.
54. Джексон, Р.С. Дегустация вин. Руководство профессионального дегустатора; пер. с англ. под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. А.Л. Панасюка / Р.С. Джексон. – СПб.: Профессия, 2006. – 360 с.
55. Amerine, M.A. Wines Their Sensori Evaluacion / M.A. Amerine, E.B. Roessler. – 2 ed. – Freeman: San Francisco. CA, 1983.

56. Валуйко, Г. Г. Биохимия и технология красных вин. – М.: Пищевая пром-сть, 1973. – 296 с.
57. Wenzel, K. Die Zusammensetzung der Anthocyane in den Beeren verschiedener Rebsorten / K. Wenzel, H. Dittrich, M. Heimfarth // *Vitis*. – 1987. – Vol. 26. – P. 65–78.
58. Somers, T.C. Pigment phenomena – from grapes to wine / T.C. Somers // *Grape and Wine Centennial Symposium Proceedings* / – University of California. Davis. CA, 1982. – P. 254–257.
59. McCloskey, L.P. Analysis of anthocyanins in *Vitis vinifera* wines and red color versus aging by HPLC and spectrophotometry / L.P. McCloskey, L.S. Yengoyan // *Vitic*. – 1981. – Vol. 32. – P. 257–261.
60. Robichaud, J.L. Astringency and bitterness of selected phenolics in wine / J.L. Robichaud, A.C. Noble // *J. Sci. Food Agric.* – 1990. – Vol. 53. – P. 343–353.
61. Шелудько, О.Н. Влияние минеральных удобрений на концентрацию аминокислот в столовых виноматериалах / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина. Н.К. Стрижов, А.П. Хмыров // *Виноделие и виноградарство*. – 2008. – № 6. – С. 29–31.
62. Rapp, A. Changes in aroma substances during the storage of white wines in bottles / A. Rapp, M. Giintert. // *The Shelf Life of Foods and Beverages* / Elsevier: Amsterdam, 1986. – P. 149–153.
63. Vernin, G. Amores des cepages et vins du sud-est de la France / G. Vernin, J. Metzger, C.Reu, G. Mezieres, D. Fraisse, A. Lammote // *Prog. Agris. Vitic*. – 1986. – Vol. 103. – P. 57–98.
64. Williams, A. Aroma enhancing effects of ethanol / A. Williams, P. Rosser // *Chem. Senses*. – 1981. – Vol. 6. – P. 149–153.
65. Сикери, Д. Вина мира: пер. с итал. / Джузеппе Сикери. – М.: АСТ: Астрель, 2008. – 285 с.
66. Bartowsky, E.J. Wines. Malolactic Fermentation / E.J. Bartowsky // *Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition)*. – 2014. – P. 800–804. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00357-8>

67. Amerine, M.A. *Wines Their Sensory Evaluation* / M.A. Amerine, E.V. Roessler. – 2 ed. – Freeman: San Francisco. CA, 1983.
68. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел: пер. с франц. и общ. ред. Н.А. Мехузла. – М.: Пищевая пром-ть, 1993. – С. 114–122.
69. Robinson, J. *The Oxford Companion to Wine* / J. Robinson // Oxford University Press, USA, 2006. – 813 p.
70. Риберо-Гайон, Ж. Теория и практика виноделия / Ж. Риберо-Гайон, Э. Пейно, П. Риберо-Гайон, П. Сюдру; под редакцией Г.Г. Валуйко; пер. с франц. Ф.Д. Шитикова. Т. 3. Способы производства вин. Превращения в винах. – М.: Пищевая пром-сть, 1980. – 480 с.
71. Кишковский, З. Н. Технология вина / З. Н. Кишковский, А.А. Мержаниан. – М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1984. – 504 с.
72. Wenzel, K. *Die Zusammensetzung der Anthocyane in den Beeren verschiedener Rebsorten* / K. Wenzel, H. Dittrich, M. Heimfarth // *Vitis*. – 1987. – Vol. 26. – P. 65–78.
73. Somers, T.C. *Pigment phenomena – from grapes to wine* / T.C. Somers // *Grape and Wine Centennial Symposium Proceedings* / – University of California. Davis. CA, 1982. – P. 254–257.
74. Robichaud, J.L. *Astringency and bitterness of selected phenolics in wine* / J.L. Robichaud, A.C. Noble // *J. Sci. Food Agric.* – 1990. – Vol. 53. – P. 343–353.
75. Методы технoхимического контроля в виноделии; под ред. В.Г. Гержиковой – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.
76. Селиверстова, И.В. Использование данных анализа органических кислот в виноградных винах при проведении идентификации / И.В. Селиверстова, Л.А. Иванова, А.А. Иванов // *Партнеры и конкуренты*. – 2003. – №5. – С.48-51.
77. Петров, А.П. Проблемы органолептической и инструментальной оценки качества и подлинности алкогольной продукции / А.П. Петров, В.В. Помазанов // *Партнеры и конкуренты*. – 2001. – № 7. – С. 36–41.

78. Беннет-Кларк, Т. А. Роль органических кислот в обмене веществ растений / Т. А. Беннет-Кларк – Л.: Гос. изд-во биологической и медицинской лит., 1938. – 130 с.
79. Костычев, С.П. Физиология растений / С.П. Костычев. М. – Л.: Огиз, 1933. – 574 с.
80. Managing Wine Quality: Viticulture and Wine Quality; edited by A. Reunolds. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. – 620 p.
81. Кретович, В.А. Основы биохимии растений / В.А. Кретович. – М.: Высшая школа, 1964. – 584 с.
82. Нудова, А.Ф. Влияние органических кислот винограда на формирование качеств вина / А.Ф. Нудова, Б.В. Бурцев, Е.А. Сосюра // Современные ресурсосберегающие инновационные технологии возделывания сельскохозяйственных культур в Севере-Кавказском федеральном округе: сб. науч. тр., – 2012. – С. 212–214.
83. Кишковский, З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.
84. Кишковская, С.А. Дрожжи рода *Schizosaccharomyces* и их роль в технологии виноделия / С.А. Кишковская // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Химия и технология пищевых продуктов. – 1992. – № 8. – С. 1-76.
85. Николаева, М. А. Идентификация и обнаружение фальсификации продовольственных товаров / М. А. Николаева, М. А. Положишникова. – М.: Форум, 2009. – 464 с.
86. Фролов-Багреев, А.М. Химия и методы исследования продуктов переработки винограда / А.М. Фролов-Багреев, Г.Г, Агабальянц. – М-Л.: Снабтехиздат, 1933. – 368 с.
87. Нилов, В.И. Химия виноделия / В.И. Нилов, И.М. Скурихин. – М.: Пищ. пром-сть, 1967. – 442 с.
88. Вина и алкогольные напитки. Директивы и регламенты Е.С. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. – 616 с.

89. Consul Regulation (EC) № 2165/2005 of 20 Desember 2005 amending regulation (EC) №1493/1999 on the common organization of the market in wine // Official J. of the European Union. – 2005. – L. 345.1-345.4/
90. Разработки, формирующие современный уровень развития виноделия. – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2011. – С. 5–12.
91. Tarantilis, P.A. Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy / P.A. Tarantilis, V.E. Troianou, C.S. Pappas [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 111. – P. 192–196.
92. Calderone, G. Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages / G. Calderone, C. Guillou // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 106. – P. 1399–1405.
93. Панасюк, А.Л. Показатели «зола и ее щелочность» в системе критериев подлинности столовых вин / А.Л. Панасюк [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2011. – №1. – С. 20–21.
94. Панасюк, А.Л. Критерии качества белых вин Нового Света / А.Л. Панасюк, М.И. Бабаева // Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 5. – С. 22-24.
95. Лунина, Л.В. Разработка критериев для определения аутентичности виноградных вин / Л.В. Лунина [и др.] // Партнеры и конкуренты. – 2005. – № 5. – С. 27–29.
96. Агеева, Н.М. Еще раз о фальсификации виноградных вин / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, М.Г. Марковский // Виноделие и виноградарство. – 2002. – № 4. – С. 22-23.
97. Гаврилина, В.А. Методология контроля вина распознаванием: дис. ... д-ра техн. наук: 05.11.13. / Гаврилина Вера Александровна. – Орел, 2013. – 259 с.
98. Гугучкина, Т.И. Гармонизация российских и международных нормативных документов, регламентирующих контроль качества и

конкурентоспособность винопродукции / Т.И. Гугучкина // Виноград и вино России. – 1999. – № 3. – С. 18–20.

99. Забазнов, В.Н. Проблемы контроля качества винопродукции российскими и зарубежными методами анализа / В.Н. Забазнов, Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина // Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции. – Пушино, 1999. – С. 34.

100. Ханухов, Э.Р. Основные приоритеты развития виноделия в России / Э.Р. Ханухов // Виноделие и виноградарство. – 2004. – №1. – С. 12-13.

101. Мартин, Г. Контроль происхождения и степени обогащения вина специфическим изотопным анализом. Определение различных способов фальсификации вин / Г. Мартин // Sci. Alim. – 1996. – № 3. – P. 386-405.

102. Watanbe, K. Laktone production of aroma compounds by yeast / K. Watanbe, G. Suto // Jour. Institute of Brewing. – 1979. – Vol. 25. – P. 147–157.

103. Soufleros, E.H. Primary amino acid profiles of Greek white wines and their use in classification according to variety, origin and vintage / E.H. Soufleros [et al.] // Food Chem. – 2003. – Vol. 80, №. 2. – P. 261–273.

104. Бодорев, М.М. Хроматографический анализ ароматических кислот и альдегидов в винах / М.М. Бодорев, Б.С. Субботин // Виноделие и виноградарство. – 2001. – № 1. – С. 19–21.

105. Гаврилина, В.А. Применение метода главных компонент для идентификации и сравнения натуральных вин. Ч. 2. Критерии идентичности и подобия красных сухих вин при использовании комбинации метода главных компонент и ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием / В.А. Гаврилина [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2007. – № 3. – С. 30–32.

106. Петров, В.И. Разработка схемы идентификации натуральных вин по результатам их мультиэлементного анализа: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.02. / Петров Вячеслав Игоревич – Краснодар, 2013. – 157 с.

107. Арамина, А.А. Оценка соответствия винодельческой продукции нормативным требованиям / А.А. Арамина, В.В. Садовой // Известия вузов. Пищевая технология. – 2011. – № 5–6. – С. 92–94.
108. Duchowicz, P.R. Amino acid profiles and quantitative structure–property relationship models as markers for Merlot and Torrontes wines / P.R. Duchowicz [et al.] // Food Chemistry. – 2013. – Vol. 140. – P. 210–216.
109. Urbano, M. Ultraviolet–visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines / M. Urbano [et al.] // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 97. – P. 166–175.
110. Савчук, С.А. Идентификация винодельческой продукции методами высокоэффективной хроматографии и спектрометрии / С.А. Савчук, В.Н. Власов // Виноград и вино России. – 2000. – №5. – С. 5-13.
111. Винарский, В.А. Хроматография: Курс лекций в двух частях: Ч. 1. Газовая хроматография [Электронный ресурс]. – Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003. – Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf>.
112. Кэц, Э. Количественный анализ хроматографическими методами; под ред. проф. В.Г. Березкина. – М.: Мир. 1990. – 320 с.
113. Кириллова, Е.А. Методы спектрального анализа: учебное пособие / Е.А. Кириллова, В.С. Маряхина; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 105 с.
114. Соколовский, А. Е. Физико-химические методы анализа: тексты лекций по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2007. – 128 с.
115. Торосян, В.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство: учебно-методическое пособие / В.Ф. Торосян. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2010. – 195 с.

116. Сенькина, З.Е. Инструментальные методы анализа для идентификации виноградных вин / З.Е. Сенькина, В.Н. Арбузов, Б.М. Алешкин // Виноделие и виноградарство. – 2004. – № 1. – С. 25-27.
117. Гержикова, В.Г. Выявление фальсификации столовых марочных вин на основе их оптических характеристик / В.Г. Гержикова, Н.С. Аникина, О.С. Носик // Использование достижений современной науки в виноградарстве и виноделии: сб. науч. тр. ИВиВ «Магарач». – Ялта, 1998. – Т. 2. – С. 22-23.
118. Гержикова, В.Г. Методы контроля качества винодельческой продукции / В.Г. Гержикова, В.А. Загоруйко // Виноделие и виноградарство. – 2003. – № 5. – С. 24–26.
119. Arozarena, I. Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety / I. Arozarena [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2000. – Vol. 80. – P. 1909-1917.
120. Ступакова, Р.К. Контроль качества вина / Р.К. Ступакова, Е.Н. Сергеев // Виноделие и виноградарство. – 2001. – № 4. – С. 15.
121. Кириллова, Е.А. Методы спектрального анализа: учебное пособие / Е.А. Кириллова, В.С. Маряхина; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 105 с.
122. Miguel de la, G. Chapter 15-Analytical and chemometric-based methods to monitor and evaluate wine protected designation / G. Miguel de la, G. Ana. – Amsterdam Elsevier Science & Tech. – 2013. – 800 p.
123. Cozzolino, D. Can spectroscopy geographically classify Sauvignon Blanc wines from Australia and New Zealand / D. Cozzolino, W.U. Cynkar, N. Shah, P.A. Smith // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 126. – P. 673-678.
124. Liu, L. Preliminary study on the application of visible–near infrared spectroscopy and chemometrics to classify Riesling wines from different countries / L. Liu [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 106. – P. 781-786.

125. Versari, A. Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches / A.Versari [et al.] // *Food Research International*. – 2014. – Vol. 60. – P. 2–18.

126. Hopfer, H. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines / H. Hopfe [et al.] // *Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 172. – P. 486–496.

127. Якуба, Ю.Ф. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2014. – Т.18. – № 4. – С. 344-372.

128. *Flavor Chemistry: 30 Years of Progress* / edited by R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein. – New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999. – 238 p.

129. Calderone, G. Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages / G. Calderone, C. Guillou // *Food Chemistry*. – 2008. – Vol. 106. – P. 1399–1405.

130. Оганесянц, Л.А. Определение экзогенной воды в винах методом изотопной масс-спектрометрии / Л.А. Оганесянц, А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина, А.М. Зякун // *Виноделие и виноградарство*. – 2013. – № 5. – С. 19-21.

131. Christoph, N. Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope and meteorological data, data banks and statistical tests. Part 1: Wines from Franconia and Lake Constance 1992 to 2001 / N. Christoph, A. Rossmann, S. Voerkelius // *Mitteilungen Klosterneuburg*. – 2003. – Vol. 53. – P. 23-40.

132. Versini, G. Stable isotope analysis in grape products: <sup>13</sup>C-based internal standardisation methods to improve the detection of some types of adulterations / G. Versini, F. Camina, M. Ramponia, E. Dellacassa // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 563. – P. 325–330.

133. Привалов, В.И. Идентификация этилового спирта методом ядерного магнитного резонанса протонов, дейтронов, углерода-13 / В.И. Привалов, Г.А. Разгоняева, В.С. Чередниченко, В.В. Помазанов, Ю.А. Золотов // *Идентификация*

качества и безопасность алкогольной продукции: программа и тез. докл. Первой научн.-практич. конф. и выставки. – Пушино, 1999. – С. 63–64.

134. Калабин, Г.А. Оценка подлинности винодельческой продукции методами ЯМР / Г.А. Калабин, А.А. Голявин, Е.В. Воробьева, В.Н. Пуляева, Е.Г. Володина // Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях: тез. докл. III Всероссийской конф. – Казань, 2000. – С. 62.

135. Оганесянц, Л.А. Определение подлинности коньяков на основе установления природы спирта / Л.А. Оганесянц, А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина, В.А. Песчанская, Л.Н. Харламова // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 2. – С. 14-15.

136. Позняковский, В.М. Экспертиза напитков: учеб. пособие / В.М. Позняковский [и др.]. – 4-е изд., испр. и доп. – Новосибирск, 2001. – 384 с.

137. Зинькевич, Э.Л. Аналитические испытания вин в странах ЕЭС / Э.Л. Зинькевич, В.Т. Косюра // Виноградарство и виноделие. – 1997. – №3. – С. 25-27.

138. Гержикова, В.Г. Влияние разбавления водой на катионно-анионный состав виноградных вин / В.Г. Гержикова, Н.С. Аникина, Т.А. Жилякова [и др.] // Магарац. Виноделие и виноградарство. – Ялта, 2010. – № 1. – С. 34–35.

139. Аникина, Н.С. Идентификация виноградных вин по критериальным показателям катионно-анионного состава / Н.С. Аникина // Магарац. Виноделие и виноградарство. – Ялта, 2011. – № 1. – С. 19–21.

140. Гугучкина, Т.И. Последние достижения в области применения капиллярного электрофореза для анализа винодельческой продукции / Т.И. Гугучкина // Пищевая и перерабатывающая промышленность. Реферативный журнал. – 2007. – № 4. – С. 1192.

141. Петров, А.П. Проблемы органолептической и инструментальной оценки качества и подлинности алкогольной продукции / А.П. Петров, В.В. Помазанов [и др.] // Партнеры и конкуренты. – 2001. – № 7. – С. 36–41.

142. ГОСТ 32114-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Методы определения массовой концентрации титруемых кислот. – М.: Стандартиформ, 2013. – С. 6.
143. Аррениус, С. Современная теория состава электролитических растворов С. Аррениус: пер. с фр. Н.С. Дрентельна. – СПб.: К.Л. Риккера, 1980. – 714 с.
144. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2 т.; пер. с англ.; под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера.– М.: Мир: Изд-во АСТ, 2004. – Т. 1 – 608 с.
145. Менделеев, Д.И. Растворы / Д.И. Менделеев – М.-Л.: Изд-во. АН СССР, 1959. – 1163 с.
146. Вант-Гофф, Я.Г. Избранные труды по химии / Я.Г. Вант-Гофф; под ред. Н.М. Эммануэля. – М.: Наука, 1984. – 541 с.
147. Манолов, К. Великие химики. / К. Малонов: в 2-х томах. Т 2; пер. с болгарского. – 3-е изд., испр., доп.; под ред. Н.М. Раскина, В.М. Тютюнника – М.: Мир, 1986.– 438 с.
148. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: 2-е изд., испр. и перераб. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
149. Белл, Р. Протон в химии / Р. Белл. – М.: Изд-во Мир, 1977. – 384 с.
150. Робинсон, Р. Растворы электролитов: пер. с англ. – 2 изд. 1959 г / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М.: Иностранная литература, 1963. – 647 с.
151. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов – М.: Химия, 1976. – 575 с.
152. Березин, М.Б. История и методология химии: текст лекций / М.Б. Березин. – Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 1999. – 152 с.
153. Хартли, Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

154. Усанович, М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований (избранные труды) / М.И. Усанович. – Алма-Ата: Наука. – 1970. – 363 с.
155. Кусаинова, К. М. Нет ни кислот, ни оснований! Об одной полузабытой теории и ее творце / К.М. Кусаинова // Химия и жизнь. – 2004. – №6. – С. 41-44.
156. Бутин, К.П. От фиксации  $\text{CO}_2$  к равноследственным реакциям кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа / К.П. Бутин, Т.В. Магдесиева // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2000. – Т. XLIV, № 1. – С. 77.
157. Пирсон, Р. Правила симметрии в химических реакциях / Р. Пирсон. – М.: Мир, 1979. – 592 с.
158. Шатенштейн, А.И. Теории кислот и оснований. История и современное состояние / А.И. Шатенштейн. – М.: Гос. научн.-технич. изд. хим. лит., 1949. – 316 с.
159. Соловьев, Ю.И. История химии. Развитие направлений современной химии / Ю.И. Соловьев. – М.: Просвещение, 1984. – 335 с.
160. Альберт, Л. Константы ионизации кислот и оснований / Л. Альберт, Е. Сергент. – М.-Л.: Химия, 1964. – 180 с.
161. Зевацкий, Ю.Э. Современные методы экспериментального определения констант диссоциации органических кислот в растворах / Ю.Э. Зевацкий, Д.В. Самойлов, Н.О. Мchedlov-Петросян // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, Вып. 9. – С. 1504–1532.
162. Васильев, В. П. Стандартные энтальпии образования янтарной кислоты и продуктов её диссоциации в водном растворе / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Д.В. Крутов, О.Н. Крутова // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 5. – С. 851–853.
163. Кочергина, Л. А. Влияние температуры на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия в водных растворах янтарной и винной

кислот / Л.А. Кочергина, В.П. Васильев, Д.В. Крутов, О.Н. Крутова // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – № 6. – С. 1044-1050.

164. Орлова, Т.Д. Влияние природы фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты / Т.Д. Орлова, С.А. Бычкова, П.В. Яшков // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 877-879.

165. Орлова, Т.Д. Тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты / Т.Д. Орлова, П.А. Ромодановский, Н.Г. Дмитриева, С.Н. Гридчин // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, № 4. – С. 681–683.

166. Танганов, Б.Б. Кислотно-основные равновесия в растворах поликислот (модель и эксперимент). Термодинамические константы диссоциации двухосновных кислот / Б.Б. Танганов, И.А. Алексеева // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75, Вып. 11. – С. 1775–1778.

167. Танганов, Б.Б. Кислотно-основные равновесия в растворах поликислот (модель и эксперимент). II. Термодинамические константы диссоциации трехосновных кислот / Б.Б. Танганов // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, Вып. 8. – С. 1238–1242.

168. Зевацкий, Ю.Э. Эмпирический метод учета влияния растворителя на константы диссоциации карбоновых кислот / Ю.Э. Зевацкий, Д.В. Самойлов // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44, Вып. 1. – С. 59–68.

169. Зевацкий, Ю.Э. Экспериментальная проверка результатов расчетов констант диссоциации органических соединений в неводных средах / Ю.Э. Зевацкий, Д.О. Рузанов, Д.В. Самойлов // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, Вып. 9. – С. 1533–1537.

170. Зевацкий, Ю.Э. Расчеты констант диссоциации карбоновых кислот эмпирическим и квантовохимическим DFT методами / Ю.Э. Зевацкий, Д.В. Самойлов, Н.С. Панина // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79. – Вып. 5. – С. 772-779.

171. Кварацхелия, Р. К. О диссоциации слабых двух- и трехосновных органических кислот, участвующих в цикле Кребса / Р.К. Кварацхелия, Е.Р. Кварацхелия // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 235-238.
172. Кварацхелия, Р. К. Закономерности электролитической диссоциации гомологов щавелевой кислоты / Р.К. Кварацхелия, Е.Р. Кварацхелия // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1013–1017.
173. Bjerrum, N. Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen / N. Bjerrum // Physik Chem Stoechiom Verwandtschaftsl. – 1923. – Vol. 106, № 6. – P. 219–242.
174. Бьеррум, Н. Электрические силы между ионами в растворах / Н. Бьеррум // Успехи физических наук. – 1927. – Т. VII, Вып. 3–4. – С. 269–288.
175. Харнед, Г. Физическая химия растворов электролитов / Г.Харнед, Б. Оуэн. – М.: Изд. иностр. лит., 1952. – 628 с.
176. Фрейдлин, Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты / Г.Н. Фрейдлин. – М.: изд. Химия, 1978. – 264 с.
177. Полуляхова, Н.Н. Влияние межмолекулярных взаимодействий на поведение органических кислот различного строения в водных растворах / Полуляхова Надежда Николаевна: дисс. ... канд. хим. наук. – Краснодар, 1999. – 139 с.
178. Полуляхова, Н.Н. Равновесия в водных растворах щавелевой кислоты / Н.Н. Полуляхова, Н.К. Стрижов // МКХТ-98: тез. докл. XII Междунар. конф. молодых ученых по химии и химической технологии. – 1998. – Ч.3. – С. 61-63.
179. Полуляхова, Н.Н. Равновесия в водных растворах  $\beta$ -формилакриловой кислоты / Н.Н. Полуляхова, Н.К. Стрижов // МКХТ-98: тез. докл. XII Междунар. конф. молодых ученых по химии и химической технологии. – 1998. – Ч.3. – С. 58-60.
180. Полуляхова, Н.Н. Равновесия в водных растворах трихлоруксусной кислоты / Н.Н. Полуляхова, Н.К. Стрижов // МКХТ-98: тез. докл. XII Междунар.

конф. молодых ученых по химии и химической технологии. – 1998. – Ч.3. – С. 64-65.

181. Стрижов, Н.К. Равновесия в водных растворах муравьиной,  $\beta$ -формилакриловой и трихлоруксусной кислот / Н.К. Стрижов, Н.Н. Полуляхова // Деп. в ВИНТИ (Москва) 24.06.1999. – № 2004-В 99. – 16 с.

182. Стрижов, Н.К. Ионизация щавелевой кислоты в водных растворах кислот / Н.К. Стрижов, Н.Н. Полуляхова // Деп. в ВИНТИ (Москва) 24.06.1999. – № 2005-В 99. – 10 с.

183. Darken, L.S., The ionization constant of oxalic acid at 25 from conductance measurements / L.S. Darken // K. Amer, Chem. Soc. – 1941. – Vol. 63, № 4. – P. 1007–1011.

184. Pinching, G.D. Second dissociation of oxalate buffer solutions / G.D. Pinching, R.G. Bates // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1948. – Vol. 40, № 5. – P. 405–416.

185. McAuley, A. Thermodynamics of ion association. Part VII. Some transition–metal oxalates / A. McAuley, G.H. Nancollas // J. Chem. Soc. – 1965. – May. – P. 2215–2221.

186. McAuley, A. Complex formation in solution of copper oxalate / A. McAuley, G.H. Nancollas // Trans. Farad. Soc. – 1960. – Vol. 56, № 8. – P. 1165–1171.

187. McAuley, A. Thermodynamics of ion association. Part VIII. Some transition-metal malonates. IX. Some transition-metal succinates / A. McAuley, G.H. Nancollas // J. Chem. Soc. – 1961. – Oct. – P. 4367–4372, 4458–4463.

188. Nagata, K. Formation constants of chromium (III) – oxalate complexes / K. Nagata, A. Imayahara, Tauchiya // Japan. Bull. Chem. Soc. — 1965. – Vol. 38. – P. 1059–1061.

189. Bruin, H.J. The extraction of anionic beryllium complexes by tri.isooctylamine / H.J. Bruin, D. Kairatis, R.B. Temple // Austral. J. Chem. –1962. – Vol. 15, № 3. – P. 457–466.

190. Lule, S.J. A study of the distribution of series of positively charged europium complexes between a cation-exchanger and an external aqueous phase / S.J. Lule, S.J. Naqui // *J. Inorg. Nucl. Chem.* –1966. – V. 28. – P. 2993–3004.
191. Bauer, R.F., Smeth W.M. The mono-oxalato complexes of iron (III). Part I Equilibria / R.F. Bauer, W.M. Smeth // *Canad. J. Chem.* –1965. – Vol. 43, № 10. – P. 2755-2762.
192. Deneux, M. Chelates du fer (III) avec des anions dicarboxylates / M. Deneux, R. Meilleur, R. L. Benoit // *Canad. J. Chem.* – 1968. – Vol. 46, № 8. – P. 1383–1388.
193. Sekine, T. Complex formation of La (III), Eu (III), Lu (III) and Am (III) with oxalate, sulphate, chloride and thiocyanate ions / T. Sekine // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – Vol. – 26, № 80. – P. 1463–1465.
194. Bottary, E. Studio potenziometrico dei complessi Fe (III) ossalato / E. Bottary, L. Ciavatta // *Gazz. Chim. Nucl. Ital.* –1965. – V. 95. – № 8-9. – P. 908–920.
195. Шелудько, О.Н. Физико-химические аспекты димеризации муравьиной и уксусной кислот в водных растворах / Шелудько О.Н.: дисс. ... канд. хим. наук.– Краснодар, 2003 – 126 с.
196. Шелудько, О.Н. Кислотно-основные равновесия в водных растворах муравьиной и уксусной кислот. Математическая модель и ее экспериментальная проверка / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов // *Экология и здоровье человека. Экологическое образование. Математические модели и информационные технологии: сб. науч. тр. шестой междунар. конф.* – Краснодар: Изд-во Наука Кубани, 2001. – С. 240–247.
197. Шелудько, О.Н. Экспериментальная проверка модели кислотно-основных равновесий в водно-солевых растворах димеров муравьиной и уксусной кислот / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Л.М. Малука // *Труды КубГТУ: Научный журнал.* – Краснодар: Изд-во КубГТУ. – 2002. – Т. XIII. Сер. Химия, химическая технология и нефтегазопереработка. – Вып.1. – С. 132–139.

198. Шелудько, О.Н. Анализ физических свойств водных растворов уксусной кислоты / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Л.М. Малука // Труды КубГТУ: Научный журнал. – Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2002. – Т.ХІІІ. Сер. Химия, химическая технология и нефтегазопереработка. – Вып.1. – С. 147–151.

199. Шелудько, О.Н. Исследование диаграммы замерзания водных растворов уксусной кислоты / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Л.М. Малука // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: ХІІ Российская студен. конф. – Екатеринбург: изд-во Уральского университета, 2002. – С.148–149.

200. Шелудько, О.Н. Анализ зависимости состава водной и паровой фаз от температуры кипения растворов уксусной кислоты / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Л.М. Малука // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: ХІІ Российская студен. конф. – Екатеринбург: изд-во Уральского университета, 2002. – С.156–157.

201. Стрижов, Н.К. Равновесия в водных растворах муравьиной кислоты / Н.К. Стрижов, О.Н. Шелудько, П.Г.Кильдишов, Ю.В. Дробязко // Химия многокомпонентных систем на рубеже ХХІ века: ІІ Всерос. науч. конф. – Махачкала: изд-во Дагестанского университета, 2002. – С. 97.

202. Стрижов, Н.К. Изучение бинарной системы вода – муравьиная кислота методом ЯМР / Н.К. Стрижов, О.Н. Шелудько, П.Г.Кильдишов, Ю.В. Дробязко // Химия многокомпонентных систем на рубеже ХХІ века: ІІ Всерос. науч. конф. – Махачкала: изд-во Дагестанского университета, 2002. – С. 98.

203. Стрижов, Н.К. Равновесия в водных растворах смеси уксусной и муравьиной кислот / Н.К. Стрижов, О.Н. Шелудько, П.Г.Кильдишов, Ю.В. Дробязко // Химия многокомпонентных систем на рубеже ХХІ века: ІІ Всерос. науч. конф. – Махачкала: изд-во Дагестанского университета, 2002. – С. 98–100.

204. Стрижов, Н.К. Равновесия в водных растворах уксусной кислоты / Н.К. Стрижов, О.Н. Шелудько, П.Г.Кильдишов, Ю.В. Дробязко // Химия многокомпонентных систем на рубеже ХХІ века: ІІ Всерос. науч. конф. – Махачкала: изд-во Дагестанского университета, 2002. – С. 101–102.

205. Шелудько, О.Н. О возможном строении водных растворов уксусной и муравьиной кислот / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Л.М. Малука // Аналитика и Аналитики: каталог рефератов и статей I Междунар. форума. – Воронеж, 2003. – С. 133.
206. Шелудько, О.Н. Кислотно-основные равновесия в водных растворах муравьиной и уксусной кислот / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Л.М. Малука // Аналитика и Аналитики: каталог рефератов и статей I Междунар. форума. – Воронеж, 2003. – С. 134.
207. Зозуля, А.П. Кулонометрический анализ / А.П. Зозуля – Л.: Химия, 1968. – 160 с.
208. Делахей, Г. Новые электрохимические методы в электрохимии / Г. Делахей; пер. с англ.; под ред. Эшлера. – М.: ИЛ, 1975. – С. 315–475.
209. Lingane, J.J. *Electroanalytical Chemistry* / J.J. Lingane. – N Y.: Interscience, 1982. – P. 13-21.
210. Bard, A. *Electrochemical Methods. Fundamental and Applied* / A. Bard. – N Y., 1980. – P. 428-570.
211. Забелин В.Л. Автоматическое титрование / В.Л. Забелин. – М.: Энергия, 1971. – 96 с.
212. Hauser, P.C. *Coulometry* / P.C. Hauser // *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, 2005. – P. 234-240. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00104-7/>
213. Sedzimir, J // *Chem. Analyt (Warszawa)*. – 1969. – Vol. 14, № 9. – P. 1015-1018.
214. Fritz, J. S., Gainer F.S. *Talanta*. – 1968. – Vol. 15, № 1. – P. 939–948.
215. Костромин, А. И. [и др. ] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 1982. – Т. 48. – № 4. – С. 19–22.
216. Feldman, F.J., Bossbart R.F // *Anal. Chem.* – 1966, Vol. 38, № 10. – P. 1400–1404.

217. Bishop, E., Riley M. // *Analyst.* – 1973. – Vol. 98, № 1167. – P. 313–324.
218. Goshimori, T., Maturaba F. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* –1970. – Vol.43, № 11 – P. 2800–2804.
219. Cooksey, S. G. [et al. // *Talanta.* – 1973. – Vol. 20, № 3. – P. 371–381.
220. Blackuburn, T.R., Grunberg R.B // *Anal. Chem.* – 1966. – Vol. 38, № 7. – P. 877–879.
221. Marinenko, J., Champion G.E. // *Anal. Chem.* – 1969. – Vol. 41, № – 10. – P. 1208–1211.
222. Marinenko, J., Champion G.E. // *J Res. Nat. Bur. Stand.* – 1971. – Vol. 75, № 5. – P. 421–428.
223. Stafelda, P. [et al.] // *Coll Czech Chem Comm.* – 1966. – Vol. 31, № 7. – P. 2951–2959.
224. Jolly, W. L, Beyll E. A. // *Anal Chem.* – 1971. – Vol. 43, № 4. – P. 514–519.
225. Bos, M , Dahman E A. // *Anal chim acta.* – 1973. – Vol. 66, № 2 – P. 325–329.
226. Тибор, Л // *Гласник Хем. друштва (Београд).* – 1982. – Т. 47, № 5. – С. 153–171.
227. Чайков, У. П. [и др] // *Журнал аналитической химии.* – 1982. – Т. 37, №. 7. – С. 1329–1330.
228. Nolic, K., Popovic R. // *Acta pharmac. Ygosl.* – 1966. – Vol. 16, № 2. – P. 73–75.
229. Nolic, K., Popovic R. // *Acta pharmac. Ygosl.* – 1967. – Vol. 17, № 1. – P. 45–51.
230. Лошкарев, Г.Л., Йодатметрическое кулонометрическое определение титруемой кислотности в винах / Г.Л. Лошкарев, Т.В. Лобастова // Краснодар: КПИ, 1983. – 17 с. Деп. ОНИИТЭХИМ. № 729ХП–Д83.

231. Morgan, K.J. The mechanism of the iodate-iodite reaction / K.J. Morgan, M.G. Peard, C.F. Gullis // *J. Chem. Soc.* – 1951. – P. 1865–1868.
232. Myes, O.E. The kinetics of the iodate-iodite isotopic exchange reaction / O.E. Myes, J.W. Kennedy // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – Vol.72. – P. 897–906.
233. Nikolelis, D.P. Kinetic study of the iodate-iodite and bromate-iodide reactions in acid solution and a method of the microdetermination of bromide / D.P. Nikolelis, M.I. Karayannis, T.P. Hadjiioannou // *Anal. Chim. Acta.* – 1977. – Vol. 94, № 2. – P. 415–420.
234. Терни, Е. Механизмы реакций окисления – восстановления / Е. Терни; пер. с англ.; под ред. А.И. Бусева. – М: Мир, 1968. – С. 96–100.
235. Berezin, O. Yu. Alternative methods for titratable acidity determination / O. Yu. Berezin [et al.] // *Talanta.* – 1995. – Vol. 42, № 4. – P. 507–517.
236. Kolthoff, I.M. Die jodometrisch Titrate van Zuren / I.M. Kolthoff // *Chemisch Weekblad.* – 1926. – № 23. – P. 280–281.
237. Vides, P. Note de laboratoire. Sur un dosage iodometrique de l'acidite des vins / P. Vides // *Memoires presentes a la soc. Chim.* – 1939. – Vol. 6. P. – 1127–1129.
238. Kamson, O.F. Spectrophotometric determination of iodate, iodite and acids by flow-injection analysis / O.F. Kamson // *Anal. Chim. Acta.* – 1986. – Vol. 179. – P.475–479.
239. Pateria, M.G. An indirect method for iodometric microdetermination of certain aliphatic acids / M.G. Pateria, R.M. Verma // *J. Ind. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 59. – P. 1203-1204.
240. Nema, S.N. Iodometric determination of milligram amounts of certain aliphatic acids / S.N. Nema, R.M. Verma // *Analyst.* – 1979. – Vol. 104. – P. 691-693.
241. Nema, S.N. Iodometric determination of certain organic acids / S.N. Nema, G.P. Soni, R.M. Verma // *J. Ind. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 57. – P. 657–658.
242. Matuszewski, W. Flow-injection single-point titration of acids with amperometric detection at polarized platinum electrodes / W. Matuszewski, A. Hulanicki, M. Trojanowicz // *Anal. Chim. Acta.* – 1987. – Vol. 194. – P.269–279.

243. Петров, С.И. Прецизионная кулонометрия: определение углерода в нефтях и нефтепродуктах / С.И. Петров, Е.А. Зубанова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, №11. – С. 16–19.

244. Cladera, A. A fully automatic system for acid – base coulometric titations / A. Cladera, A. Caro, J.M. Estela, V. Cerda // J. of Automatic Chemistry. – 1990. – Vol. 12, № 6. – P. 258–262.

245. Дмитриев, А.Б. Источники погрешностей при кулонометрическом титровании кислот / А.Б. Дмитриев // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр. – Пятигорск: Пятигор. гос. фармацев. акад., 2005. – Вып. 60. – С. 208–210.

246. Могилевский, А.Н. Аналитические испытания серийных прецизионных кулонометрических установок ПКУ – 03 / А.Н. Могилевский, Ю.И. Фабелинский, Т.М. Чубукова [и др.]// Аналитика России: Всерос. конф. по аналит. химии, посвященная 100-летию со дня рождения И.П. Алимарина: тез. докл. – М, 2004. – С. 251.

247. Пат. 131192 Российская Федерация, МПК G01N33/14. Установка для идентификации подлинности вина и сока / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик.; заявитель и патентообладатель ФГБНУ ВПО КубГТУ. – № 2013107631/15; заявл. 20.02.2013; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22. – 22 с.: ил.

248. Пат. 59257 Российская Федерация, МПК <sup>6</sup> G01N27/42. Кулонометрическая установка / А.П. Попов, А.Ю. Власов, В.В. Емельянов; заявитель и патентообладатель Омский государственный технический университет. – № 97104758/25; заявл. 28.03.1997; опубл. 20.10.1998.

249. Jackson, R. Wine science: principles and applications / Ronald S. Jackson. – London: Academic Press Limited, 2008. – 776 p.

250. Ильницкая, Е.Т. Инструментальные методы оценки исходного и селекционного материала для высококачественного виноделия / Е.Т. Ильницкая, М.А. Сундырева, О.Н. Шелудько, А.В. Прах. – Краснодар: ФГБНУ СКЗНИИСиВ, 2015. – С. 78-111.

251. Шелудько, О.Н. Оценка информативности вида кривых потенциометрического титрования сула и виноматериала / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.И. Гугучкина, А.А. Красильников // Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 3. – С. 14–18.

252. Шелудько, О.Н. Оперативная оценка качества вин и виноматериалов путем автоматического потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, А.И. Брагина, М.А. Ястребов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2011. – № 1 (319). – С. 100-103.

253. Шелудько, О.Н. Косвенное определение суммарного содержания аминокислот в винах по кривым потенциометрического титрования / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, М.А. Ястребов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2011. – № 4 (322). – С. 113-115.

254. Шелудько, О.Н. Оптимизация потенциометрического титрования кислот электрохимически генерированным основанием / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2012. – № 1. – С. 64-68.

255. Шелудько, О.Н. Кулонометрическое титрование в виноделии. Определение титруемой кислотности. Влияние сорта винограда на кривые винограда / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, Т.И. Брагина // Виноделие и виноградарство. – 2009. – № 3. – С. 19-21.

256. Шелудько, О.Н. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, А.М. Малышев, П.Г. Кильдишов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2008. –Т. 74, № 10.– С. 74–76.

257. Шелудько, О.Н. Исследование протолитического равновесия в водных растворах винной кислоты с целью оценки ее влияния на качество вин / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2016. – № 1 (349). – С. 10-14.

258. Шелудько, О.Н. Математические модели описания протолитических равновесий в водных растворах винной кислоты в присутствии сильных электролитов / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2016. – № 1 (349). – С. 103-106.

259. Шелудько, О.Н. Математическая модель равновесия лимонной кислоты в растворах и ее экспериментальная проверка / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик, А.И. Сухачева // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 1 (343). – С. 22-25.

260. Шелудько, О.Н. Механизм диссоциации щавелевой кислоты и ее гомологов в водных растворах сильных электролитов / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, А.И. Брагина, Л.Ф. Ильина // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки – 2013. – № 3 (175). – С. 43-49.

261. Шелудько, О.Н. Протолитические равновесия в водных растворах при образовании объемных бициклов янтарной кислоты / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик, В.Ю. Халявко // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2013. – № 2-3. – С. 41–44.

262. Шелудько, О.Н. Свойства молочной кислоты и ее возможное влияние на определение суммы органических и минеральных кислот в пищевых продуктах / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2013. – № 5-6. – С. 97–101.

263. ГОСТ Р 52841-2007. Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза. – Введ. 2009 – 01 – 01. – М.: Стандартинформ, 2008 г. – 8 с.

264. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония, калия, натрия, магния и кальция в винодельческой продукции методом капиллярного электрофореза. М.: ФГУП ВНИИМС, 2010. – № 61-10.

265. Захарова, М.В. Методика определения массовой концентрации свободных аминокислот / М.В. Захарова, И.А. Ильина, Г.В. Лифарь, Ю.Ф. Якуба

// Методическое и аналитическое обеспечение исследований по садоводству. Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ, 2010. – С. 289–295.

266. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2012 – 01 – 09. – М.: Стандартиформ, 2013. – 59 с.

267. ГОСТ Р 53954-2010. Продукция винодельческая. Идентификация. Метод определения массовой концентрации золы и щелочности золы. – Введ. 2012 – 01. – 01. – М.: Стандартиформ, 2011. – 8 с.

268. Пат. 2310192 Российская Федерация, МПК G01N 33/14. Способ определения качества виноградного вина / Якуба Ю.Ф., Гугучкина Т.И., Агеева Н.М., Лопатина Л.М.; заявитель и патентообладатель Лунина Людмила Викторовна – 2005130462/13; заявл. 23.08.2004; опубл. 27.02.2006.

269. Негруль, А.М. Виноградарство и виноделие / А.М. Негруль. М.: Колос, 1968. – 512 с.

270. Серпуховитина, К.А. Зональная специализация производства винограда и винодельческой продукции на Северном Кавказе / К.А. Серпуховитина, А.М. Аджиев // Виноделие и виноградарство. – 2004. – № 5. – С. 4-6.

271. Ильяшенко О.М. Реакция сортов винограда на экологические факторы среды произрастания / О.М. Ильяшенко, А.В. Дергунов, Ю.А. Разживина [и др.] // Виноград. – 2010. – № 8. – С. 66-68.

272. Дергунов А.В. Влияние особенностей красных сортов винограда на их биохимические составляющие и качество винопродукции / А.В. Дергунов, С.А. Лопин, О.М. Ильяшенко // Достижения, проблемы и перспективы развития отечественной винограда-винодельческой отрасли на современном этапе: материалы междунар. науч. – практич. конф. / ГНУ Всерос. НИИ виноградарства и виноделия Я.И. Потапенко Россельхозакадемии. – Новочеркасск: Изд-во ГНУ ВНИИВиВ Россельхозакадемии, 2013. – С. 241-245.

273. Рынок алкогольной и безалкогольной продукции.  
[www.studfiles.ru/preview/5562224/page:30/](http://www.studfiles.ru/preview/5562224/page:30/).

274. Обзор российского рынка вина.  
[www.kubanexport.ru/download/wines\\_analysis.pdf](http://www.kubanexport.ru/download/wines_analysis.pdf).

275. Regueil des methodes internationales d analyse des vins et des mours // Office International de la Vigne et du Vin, Paris, France, 1990.

276. Зинькевич. Э.Л. Аналитические испытания вин в странах ЕЭС / Э.Л. Зинькевич, В.Т. Косюра // Виноградарство и виноделие. – 1997. – № 3. – С. 25–27.

277. Шелудько, О.Н. Влияние разбавления столовых вин на вид кривых титрования / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, В.К. Симоненко // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2014. – № 5-6. – С. 27-29.

278. Шелудько О.Н. Совершенствование электрохимического метода определения титруемых кислот в винах, соках, безалкогольных напитках / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Аналитика и контроль. – 2014. Т. 18. № 1. – С. 58-65.

279. Шелудько, О.Н. Информативность вида кривых потенциометрического титрования вина // Научные труды СКЗНИИСиВ. Т. 4. – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ, 2013. – С. 149–153.

280. Шелудько, О.Н. Определение массовой концентрации красящих веществ путем анализа спектра поглощения виноградного суслу / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, А.М. Шнаревич // Известия вузов. Пищевая технология. – 2015. – № 4. – С. 115–117.

281. Крестов, Г.А. Термодинамика процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.

282. Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан; пер. с англ. – М: Мир, 1964. – 462 с.

283. Pimentel, G. C. *The Hydrogen Bond* Freeman / G. C. Pimentel, A. L. McClellan. – San Fr, 1960.
284. Millikan, R. C., Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80. – P.3515.
285. Chapman, D. J. *Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 3 – P. 225.
286. Karle, J. J. *Chem. Soc.* – 1944. – Vol. 60, P. 574.
287. Горбунов, Т.В. Рентгенографическое излучение муравьиной, уксусной и пропионовой кислот в жидком состоянии / Т.В. Горбунов, В.В. Шилов В.В., Г.И. Баталии // *Журнал структурной химии*. 1973. – Т. 14, №3. – С 424–428.
288. Малука, Л.М. Влияние легкой и дейтерированной воды на изменение ЯМР-спектров уксусной и муравьиной кислот / Л.М. Малука, О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2012. – № 4. – С. 62-65.
289. Вилков, Л.В. Определение геометрического строения свободных молекул / Л.В. Вилков, В.С. Мастрюков, Н.И. Садова. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
290. Павлов, Б.А. *Курс органической химии*. / Б.А. Павлов, А.П. Терентьев. – М.: Химия, 1967. – 668 с.
291. Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии* / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
292. Беллами, Л.Б. *Инфракрасные спектры сложных молекул* / Л.Б. Беллами. – М.: Иностранная литература, 1963. – 592 с.
293. Leuchs, M. [Polarizable acid-acid and acid-water hydrogen bonds with  \$H\_3PO\_2\$ ,  \$H\_3PO\_3\$ ,  \$H\_3PO\_4\$ , and  \$H\_3AsO\_4\$](#)  / M. Leuchs, G. Zundel // *Can. J. Chem.* – 1979. – Vol. 57. – P. 487.
294. Preston, C.M. [A laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate salts](#) / C.M. Preston, W. A. Adams // *J. Phys. Chem.* 1979. – Vol. 83. – P. 814.
295. Adams, W. A. A high-pressure conductivity and laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate solutions at 25° C / W.A. Adams, C.M. Preston, H. A. M. Chew // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol.70. – P. 2074.

296. Thomas, L. C., Chittenden R. A. // Chem. and Ind, 1961. – P. 1913.
297. Green, L. W. [Acid dissociation constants and rates as studied by ultrasonic absorption](#) / L W Green, P. Kruus, M. J. McGure // J. Chem. Soc.– 1976. – V. 54. – P. 3152.
298. Chang, C.H. F. [Gallium-71 and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of the interactions of gallium with phosphoric acid in aqueous solution](#) / C.H.F. Chang, J.E. Gtaksen // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100. – P. 5383.
299. Selvarantnam, M. [Transference numbers of orthophosphoric acid and the limiting equivalent conductance of the  \$H\_2PO\_4^-\$  ion in water at 25° C](#) / M. Selvarantnam, M. Spiro // Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61. – P. 360.
300. Philippoi, E. [The Crystal Structure of  \$KH\_2\(P\(O\)\_2\)\_2\$](#)  / E. Philippoi, O. Lindquist // Acta Chem. Scand. – 1971. – Vol. 25. – P. 512.
301. Oddon, Y. Structure of thallium (I) hydrogen ortho-phosphates. 1 structure of thallium (I) pentahydrogen ortho- / Y. Oddon, J-R. Vignulou, A. Tranguard // Acta Crystallogr. – 1978. – Vol. 34. – P. 3510.
302. Oddon, Y. [Structure d'hydrogénoorthophosphates de thallium \(I\). II. Structure du dihydrogénoorthophosphate de thallium \(I\),  \$TlH\_2PO\_4\$](#)  / Y. Oddon, A. Tranguard, G. Pepe // Acta Crystallogr. – 1979. – Vol. 35. – P. 542.
303. Wertz, D.L. [Solute complexes in aqueous gadolinium \(III\) chloride solutions](#) / D.L. Wertz, M. L. Steele // J. Am. Chem. Soc.– 2004. – Vol. 98. – P.4424.
304. Wertz, D.L. Phosphoric Acid Solutions. I: Molecular Association in 57,8 Molal Aqueous Solution / D.L. Wertz, G. A. Cook // J. Sol. Chem. – 1985. – Vol.14, №1. – P. 41–47.
305. Строганов, В.Ф. Комплексное исследование процессов биоповреждения минеральных строительных материалов / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев, Л.И. Потапова, Д.А. Куколева // Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2011. – № 4 (18). – С. 274–281.

306. Шелудько, О.Н. О возможном строении водных растворов двухосновных кислот и их солей / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, А.И. Брагина // [Энергосбережение и водоподготовка](#). – 2009. – № 6. – С. 34-37.

307. Шелудько, О.Н. О поведении гомологов янтарной кислоты и их солей в водных растворах / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Р.Р. Динисламовов, М. А. Ястребов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2012. – № 2. – С.57-60.

308. Уксусная кислота [Электронный ресурс]/ – Режим доступа: [http://www.wikiznanie.ru/ru-wz/index.php//Уксусная кислота](http://www.wikiznanie.ru/ru-wz/index.php//Уксусная%20кислота). – (Дата обращения: 04.06.2014).

309. Леман, Т. Спектрометрия ионного и циклотронного резонанса / Т. Леман, М. Берси; пер. с англ. Д.Н. Трубникова. – М: Мир, 1980. – 215 с.

310. Henis, J, M, S. Ion cyclotron resonance study of ion-molecule reactions in methanol / Jay M.S. Henis // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90 (4). – P. 844–851.

311. Шелудько, О.Н. Модель ионизации димеров монокарбоновых кислот в водных растворах / О.Н. Шелудько, Т.В. Гузик, Н.К. Стрижов // VIII Всерос. конф. по электрохимическим методам анализа "ЭМА–2012": материалы VIII Всерос. конф., Уфа-Абзаково, 3–9 июня 2012 г. / отв. ред. д-р хим. наук В.Н. Майстренко. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. – С. 130.

312. Гонтарева, Е.Н. Влияние различных способов винификации красных сортов винограда на качество вина / Е.Н. Гонтарева, Н.М. Агеева, А.В. Прах, В.М. Редька // Научные труды СКЗНИИСиВ. Т.4. – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ, 2016. – С. 273–278.

313. Гугучкина, Т.И. Влияние яблочно-молочного брожения для биологического кислотопонижения в виноградных винах / Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева, О.П. Антоненко, М.В. Антоненко, А.В. Прах // Виноградарство и виноделие. – 2013. – № 6. – С. 34–37.

314. Агеева, Н.М. Новые штаммы бактерий яблочно-молочного брожения для биологического кислотопонижения в виноградных винах / Н.М. Агеева, А.Ю.

Даниелян, Р.М. Довлятшин, Е.Н. Симоненко // Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 6. – С. 34–37.

315. ГОСТ 33311-2015 «Вина игристые. Основные правила производства». М.: Стандартиформ, 2016. – 22 с.

316. Шелудько, О.Н. Совершенствование метода одновременного определения суммы органических и минеральных кислот в пищевых продуктах / О.Н. Шелудько, Т.В. Гузик, Н.К. Стрижов // Известия вузов. Пищевая технология. – 2012. – № 5– 6. – С. 29– 32.

317. Молочная кислота [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikisource.org/w/index.php?title=ЭСБЕ/Молочная\\_кислота&oldid=696236](http://ru.wikisource.org/w/index.php?title=ЭСБЕ/Молочная_кислота&oldid=696236).

318. Стрижов, Н.К. Ионизация и строение димеров янтарной кислоты в водных растворах / Н.К. Стрижов, О.Н. Шелудько, Т.В. Гузик // Теория и практика современной науки: материалы Междунар. науч.-практич. конф. – М.: изд-во Спецкнига. – 2012. – Т. 1. – С. 161–167.

319. Толкачева, Л.Н. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования элементов III-A подгруппы с комплексонами, производными янтарной кислоты: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Тверь, 2012. – 20 с.

320. Капустников, А.И. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и 2-окси-1,3-диаминопропан-N,N-диантарной кислотой / А.И. Капустников, И.П. Горелов // Журнал неорганической химии. – 1974. – № 19. – С. 3183–3185.

321. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 143 с.

322. Берг, Л.Г. Введение в термохимию / Л.Г. Берг. – М.: Химия, 1961. – 127 с.

323. Логвиненко, В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов / В.А. Логвиненко. – Новосибирск: Наука, 1982. – 132 с.

324. Васильев, В.П. Кислотно-основное равновесие в растворах этилендиаминдиянтарной кислоты / В.П. Васильев, Е.П. Козловский, С.Ф. Леденков // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, № 5. – С. 1429.

325. Оганесянц, Л.А. О состоянии виноградарства и виноделия Российской Федерации. Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 1. – С. 4–6.

326. Краснодарский край расширяет виноградники // Виноделие и виноградарство. – 2013. – №2. – С. 21.

327. Мартынова, Т.А. Обзор состояния и проблем виноградовинодельческой отрасли краснодарского края / Т.А. Мартынова, Н.О. Сисель // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 5: Экономика. – 2012. – № 1. – С. 315–321.

328. Егоров, Е.А. Обеспечение устойчивого производства винограда на основе создания питомниководства / Е.А. Егоров, В.С. Петров, М.И. Панкин, Г.В. Олешко // Виноделие и виноградарство. – 2009. – № 3.

