



ШЕЛУДЬКО Ольга Николаевна

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

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Краснодар – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» (ФГБНУ СКФНЦСВВ)

Официальные оппоненты: Бирюков Александр Петрович,

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
технологический университет», зав. кафедрой
технологии виноделия и броидильных производств
им. проф. А.А. Мержаниана

Темердашев Зауаль Ахлоович,

доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет», зав. кафедрой аналитической химии

Донченко Людмила Владимировна,

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
аграрный университет им. И.Т. Трубилина»,
профессор кафедры технологии хранения и
переработки растениеводческой продукции,
директор НИИ биотехнологии и сертификации
пищевой продукции

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Майкопский государственный
технологический университет»

Защита состоится «29» июня 2018 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 006.056.01 в ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» по адресу: 350901, г. Краснодар, ул. им. 40-летия Победы, 39, тел/факс 8(861)257-57-02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБНУ СКФНЦСВВ <http://www.kubansad.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, с указанием почтового адреса, телефона, электронной почты и сайта организации, фамилии, имени, отчества, должности лица, подготовившего отзыв, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 350901, г. Краснодар, ул. им. 40-летия Победы, 39; тел. факс 8 (861) 257-57-02, e-mail kubansad@kubannet.ru

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 006.056.01

канд. с.-х. наук

В.В. Соколова

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1.1 Актуальность темы и степень ее разработанности. Сложность успешного развития отечественного конкурентоспособного виноделия обусловлена многими факторами. С одной стороны – недостаточным объемом собственного виноградного сырья, необходимостью использования импортных виноматериалов сомнительного происхождения, нахождения в обороте низкокачественной или фальсифицированной продукции, с другой – отсутствием широкодоступных информативных инструментальных методов, позволяющих установить критерии подлинности винодельческой продукции к действующим нормируемым показателям.

Несмотря на большое количество исследований, направленных на разработку методов идентификации винодельческой продукции с выделением наиболее информативных и важных показателей качества (Агеева Н.М., Аникина Н.С., Гаврилина В.А., Гержикова, В.Г., Гугучкина Т.И., Марковский М.Г., Панасюк А.Л., Положникова М.А., Темердашев З.А., Якуба 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.

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. Доказано, что на дегустационную оценку вина преобладающее влияние оказывает массовая концентрация титруемых кислот виноградной ягоды (40 %). Между тем, общепринятый контроль данного показателя методом прямого титрования проб анализируемой продукции растворами щелочей вручную с применением цветных индикаторов или потенциометрической индикации точки конца титрования не предполагает автоматической записи кривых титрования, математической обработки данных и не предусматривает определение общей кислотности. Это значительно снижает информативность метода кислотно-основного титрования и не позволяет сделать заключение о роли органических кислот в оценке качества и подлинности винодельческой продукции. 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.

1.2 Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа была выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБНУ СКФНЦСВВ 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.

1.3 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.

1.4 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.

1.5 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 напитках винных 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).

1.6 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.

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

1.8 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.

1.9 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.

1.10 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.

1.11 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.

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, напитки винные отечественного и импортного производства, продукцию сомнительного качества и фальсификаты. В многолетней динамике изучали продукцию, выработанную предприятиями Краснодарского края, Абхазии и Ростовской области из классических европейских, автохтонных и гибридных сортов. В ряде экспериментов использовали виноград высокопродуктивных новых сортов отечественной и зарубежной селекции, в том числе селекции ФГБНУ СКФНЦСВВ, АЗОСВиВ – филиала ФГБНУ СКФНЦСВВ, ФГБОУ ВО КубГАУ, произрастающий в Анапо-Таманской и Центральной зонах Краснодарского края, приготовленные из этих сортов винограда сусло и виноматериалы в условиях микровиноделия. Применяли различные модельные системы: растворы индивидуальных органических кислот и их смесей; 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/дм³); 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%. Модельные растворы кислот готовили из реактивов квалификации не ниже ЧДА на бидистиллированной воде, хранящейся под слоем азота для исключения попадания углекислого газа. Раствор хлористого калия молярной концентрации готовили из реактива квалификации ХЧ, предварительно обработанного соляной кислотой для удаления карбонатов. Избыток кислоты удаляли прокаливанием. Все реактивы готовили непосредственно перед измерениями.

2.2 Методы исследований. Схема исследований представлена на рисунке 1.

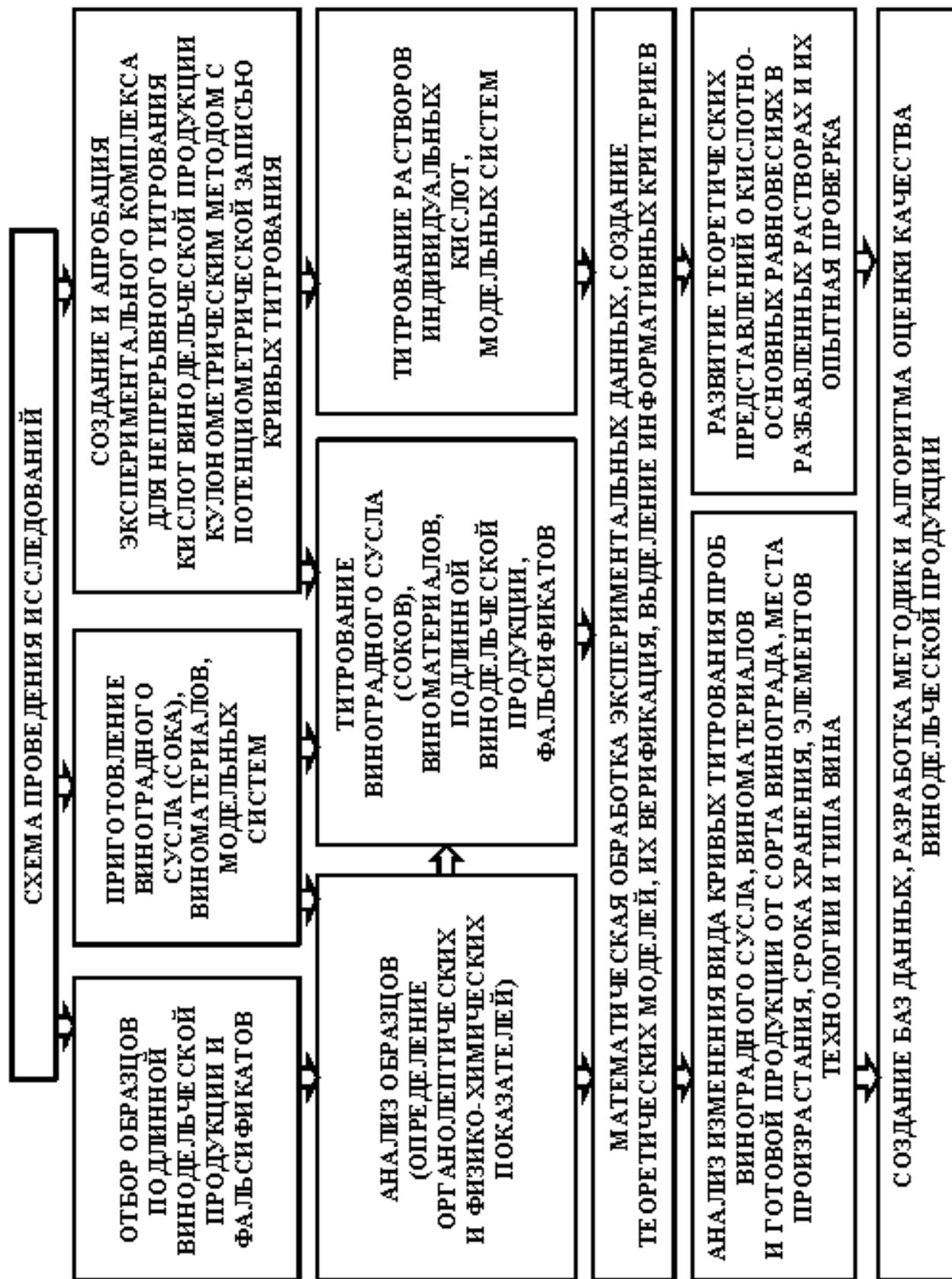


Рисунок 1 – Схема исследований

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 – газовой хроматографией (хроматограф – Кристалл-2000М, Россия) по разработанным в ФГБНУ СКФНЦСВВ методикам, фенольный комплекс – спектрометрией на спектрофотометре ЮНИКО 1201 (Россия). Определение катионов кальция, калия, магния и натрия также осуществляли с помощью ионоселективных электродов.

ЯМР-спектры снимали на приборе TESLA BS⁷ – 467 А с фиксированной частотой 60 МГц и напряженностью постоянного магнитного поля 14000.092 Гс (Чехословакия). ИК-спектры получали 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 с участием экспертов-дегустаторов бальными методами.

Исследования интегрального кислотного состава винодельческой продукции проводили на авторской модели экспериментального комплекса непрерывного титрования кислот кулонометрически генерированным основанием с потенциометрической индикацией для автоматической записи кривых титрования, включающей выпускаемые промышленностью приборы, изготовленные по современным технологиям, и отдельные узлы собственной конструкции (рисунок 2).

Особенность экспериментального комплекса состоит в том, что титровальная установка включает специальную электролитическую ячейку, состоящую из серебряного анода и графитового (платинового) катода. Слой образующегося на аноде хлористого серебра играет роль диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространство, что позволяет использовать бездиафрагменную ячейку. Для повышения экспрессности исследований объектов была разработана трехзвенная ячейка, с помощью которой возможно одновременно анализировать три пробы в автоматизированном режиме.

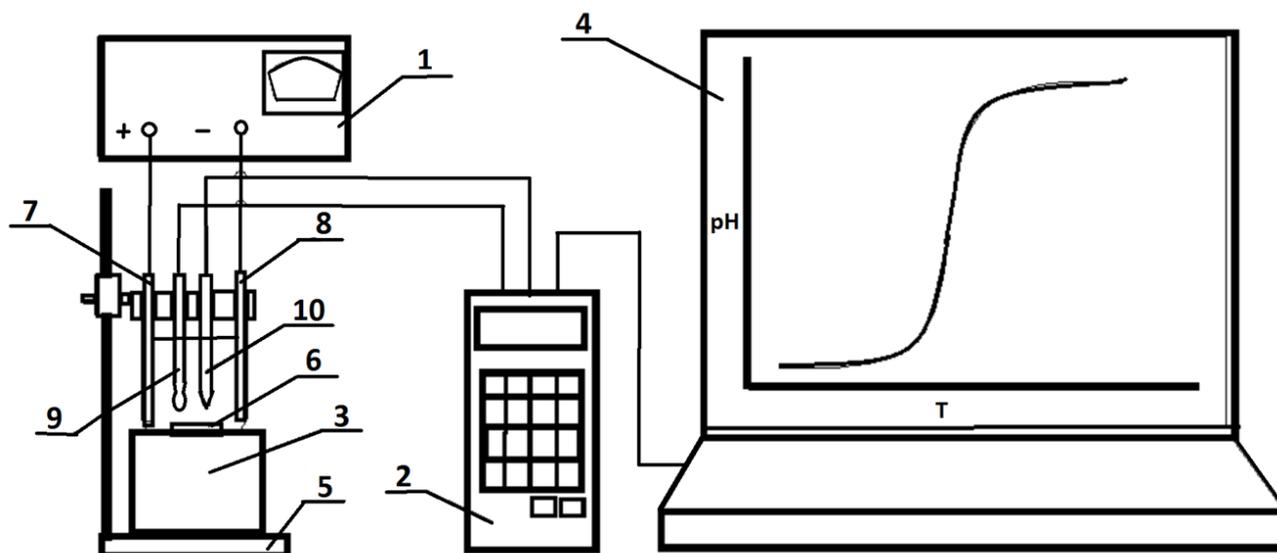


Рисунок 2 – Схема модели экспериментального комплекса для автоматического потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта и автоматической записью кривых титрования, где 1 – источник стабилизированного тока, 2 – анализатор жидкости «Эксперт-001», 3 – магнитная мешалка, 4 – персональный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

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 использовали справочные данные, работы других авторов, статистическую обработку экспериментального материала.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Теоретическое обоснование методологических подходов к разработке перспективных методов оценки качества винодельческой продукции на основе новых знаний о кислотно-основных равновесиях.

Существующая в Российской Федерации система контроля пищевой продукции, в том числе винодельческой, в основном акцентирована на вопросах безопасности, позволяя недобросовестным изготовителям манипулировать ее качеством. Анализ рынка винодельческой продукции свидетельствует о наличии в торговой сети фальсифицированной продукции, процент выявления которой по нормируемым в России физико-химическим показателям, характеризующим качество, остается очень низким.

Мониторинг документов международного уровня, посвященных вопросам качества и безопасности вин, показал, что для обнаружения признаков фальсификации в мировой практике не применяют единый методологический подход, а используют значительный перечень показателей,

определяемых различными методами, воспроизведение которых невозможно широким кругом специалистов, так как требует наличия дорогостоящего оборудования, специальных условий для его обслуживания, высококвалифицированного персонала, больших временных и материальных затрат.

Среди современных методов оценки подлинности винодельческой продукции в отдельную группу следует выделить методы, основанные на прямом или косвенном определении кислотности. Международной организацией винограда и вина рекомендовано определять pH, общую кислотность, летучую кислотность, индивидуальные винную и лимонную кислоты, расчетные показатели (отношение Блареза, число Готье, отношение Росса, показатель Фонзе-Диакона и др.). Эти методы основаны на сравнении полученных критериальных соотношений с установленными диапазонами и направлены на выявление «грубо» фальсифицированной продукции путем добавления воды. Их применение не предполагает решать такие актуальные задачи оценки качества винодельческой продукции, как контроль сырья, подтверждение качества готовой продукции, анализ состава с целью определения хода биохимических процессов, обуславливающих созревание и устойчивость вин к помутнениям физико-химического и биологического характера, прогнозирование качества готовой продукции, подтверждение идентичности образцов. Кроме того, большинство методов являются длительными, трудоемкими, недостаточно точными, не предполагают автоматизации.

Органические кислоты – их качественный и количественный состав, соотношение между отдельными кислотами, наличие свободных и связанных форм – имеют большое значение в формировании органолептических свойств винодельческой продукции и обуславливают ее качество в целом. Следует отметить, что состав кислот претерпевает существенные изменения в зависимости от сорта винограда, места его произрастания и в ходе различных технологических операций. Анализ сырьевой базы, технических документов производства винодельческой продукции и нормативных документов на методы контроля в Российской Федерации показал, что высокопродуктивные технические сорта винограда нового поколения мало изучены и перерабатываются аналогично классическим сортам без внимания на сортовые особенности, не учитывается и тот факт, что в процессе производства вин различных типов по-разному протекают химические процессы, сопровождающиеся связыванием органических кислот.

Таким образом, оценка качества винодельческой продукции, предусматривающая анализ ее кислотного состава, должна базироваться на:

- знаниях о зависимости изменения в виноmateriale 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);
- теоретическом обосновании возможности контроля интегрального показателя состава, соотношений органических кислот и их солей в винодельческой продукции и сырье для ее производства автоматически кулонометрически генерируемым титрантом;
- 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.

3.2 Мониторинг состава органических кислот и катионов щелочных и щелочноземельных металлов подлинной и фальсифицированной винодельческой продукции. Проведенные исследования винодельческой продукции различного качества показали, что в фальсифицированной продукции физико-химические показатели соответствовали требованиям ГОСТов. Между тем, концентрации органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, золы и ее щелочности различались для подлинной и фальсифицированной продукции (таблицы 1 и 2). Доля суммарного содержания винной и яблочной (молочной) кислот от суммы всех кислот была ниже в подлинной продукции (0,76 – в подлинной, 0,86 – в фальсифицированной), а сумма катионов щелочных и щелочноземельных металлов была значительно ниже в фальсифицированной продукции. Наибольшая разница отмечена в содержании катионов калия: в подлинной продукции – не ниже 600 мг/дм³, в фальсифицированной – не более 300 мг/дм³. Содержание золы в подлинных винах также превышало ее концентрацию, определенную в фальсификатах. Анализ качественного состава аминокислот свидетельствовал как об отсутствии ряда аминокислот в фальсифицированной продукции, так и низком содержании их суммы (массовая концентрация аминокислот в подлинной

продукции была в 8–9 раз выше, чем в фальсифицированной). Стоит отметить, что при «тонкой» фальсификации, установленной по несоответствию органолептических характеристик (табл. 1, 2 «вино столовое выдержанное Каберне-Совиньон») состав анализируемых показателей был аналогичным качественной продукции.

Таблица 1 – Содержание органических кислот в образцах подлинной и фальсифицированной продукции (г/дм³)

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»	1,0	3,6	менее 0,01	менее 0,01	0,22	менее 0,01	4,82
«Кагор»	3,2	1,8	менее 0,01	менее 0,01	0,48	менее 0,01	5,48
«столовое красное сладкое»	3,5	1,6	менее 0,01	0,8	0,24	менее 0,01	6,14
виноматериал, выработанный из виноградных выжимок	1,6	1,2	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: $n \geq 5$.							

Таблица 2 – Содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах подлинной и фальсифицированной продукции (мг/дм³), массовая концентрация золы (г/дм³) и ее щелочность (мг-экв. NaOH/дм³)

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	742,5	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	12,70
Примечание: $n \geq 5$.							

Таким образом, выявленные отличия в концентрации отдельных компонентов позволяют подтвердить признаки грубой фальсификации, однако для идентификации типа или качества вина анализ состава органических кислот и катионов металлов недостаточно информативен. В связи с этим проведены исследования, направленные на обоснование и выбор критериев-маркеров интегрального состава вин по анализу характерных особенностей вида кривых потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием (далее кривых титрования) проб винодельческой продукции в

сравнении с видом кривых титрования растворов чистых органических кислот и их модельных смесей.

3.3 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.

В основу новых методов положено титрование проб винодельческой продукции кулонометрически генерируемым основанием с потенциометрической индикацией результатов измерений. Принципиально важными отличиями от классической потенциометрии и кулонометрии являются:

- анализирование сильно разбавленных проб продукции (согласно теоретическим положениям активность компонентов матрицы при концентрации $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ 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.

В связи с этим обоснованы и предложены оптимальные условия проведения анализа: объем пробы 1 см³, объем электролита 50 см³ (электролит раствор хлорида калия или лития с концентрацией $c(\text{KCl}) = 1$ моль/дм³), сила генерирующего тока 10 мА, время анализа 800–1500 с, запись изменения рН раствора от времени титрования с дискретностью в одну секунду.

На кривых титрования анализируемой пробы наблюдались четыре скачка рН (рисунок 3). До первого скачка – фиксировалось значение рН хлористого калия. При добавлении пробы винодельческого продукта рН резко падал (ΔpH_1), и наблюдался первый скачок. Второй скачок (ΔpH_2) появлялся после включения тока (за счет поляризации раствора образовывались направленные упорядоченные структуры, что вызывало изменение потенциала на стеклянном электроде). При выключении тока потенциал стеклянного электрода изменялся на ту же величину, но с противоположным знаком (ΔpH_3), так, что $\Delta\text{pH}_2 + \Delta\text{pH}_3 = 0$.

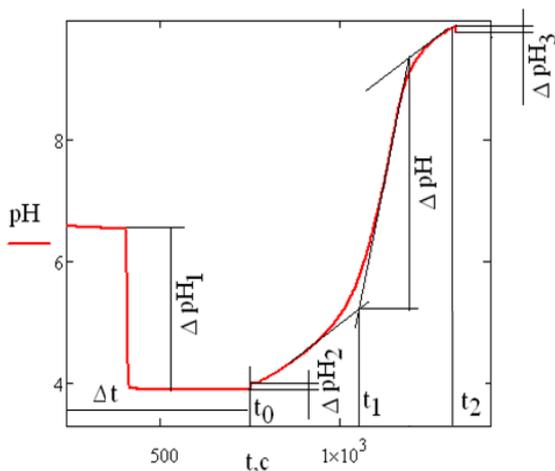


Рисунок 3 – Кривая титрования пробы винодельческой продукции, где t_0 – время начала титрования; t_1 – время, прошедшее от начала титрования до начала резкого изменения рН при приближении к концу титрования; t_2 – время завершения титрования

значения рН изменяли на величину ΔpH_2 (ΔpH_3) (рисунок 3). Строили среднюю из двух кривую титрования анализируемой пробы.

Результаты экспериментов 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 (рисунки 4–7).

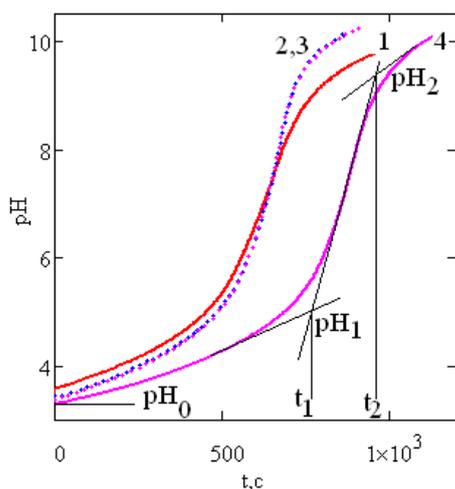


Рисунок 4 – Кривые титрования проб столовых вин: 1 – красного, 2, 3 – белых, 4 – розового

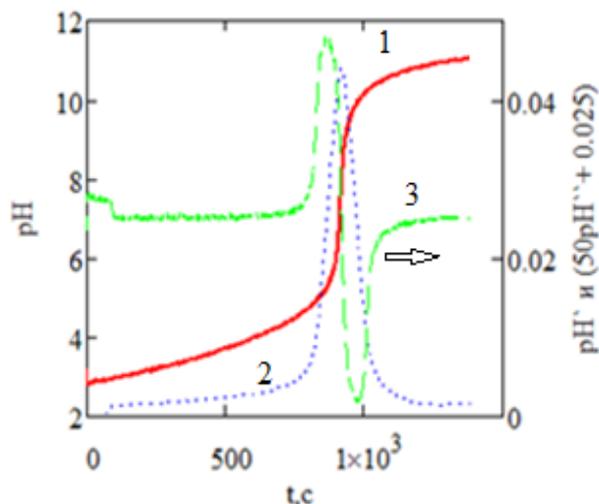


Рисунок 5 – Кривая титрования смеси винной и яблочной кислот (1:1, $c = 1,75 \cdot 10^{-3}$, моль/дм³) – 1, с нанесением производных: первой – 2, второй – 3

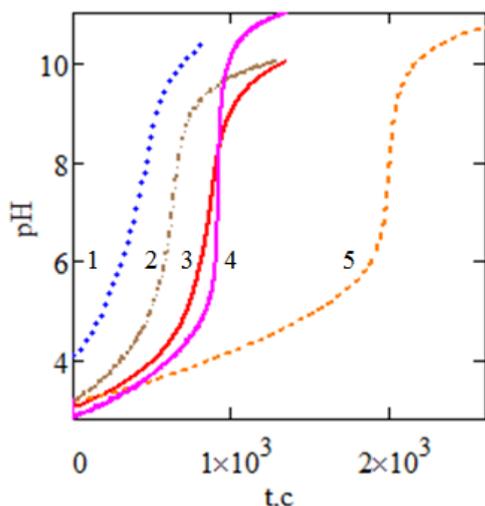


Рисунок 6 – Кривые титрования проб фальсифицированной продукции и смеси кислот:

- 1 – смесь вина, спирта, настоя на виноградных выжимках, раствора винной кислоты,
- 2 – образец, приготовленный на основе яблочного сока,
- 3 – «столовое полусладкое розовое «Земфира»», 4 – смесь винной и яблочной кислот 1:1, 5 – «фруктовое вино»

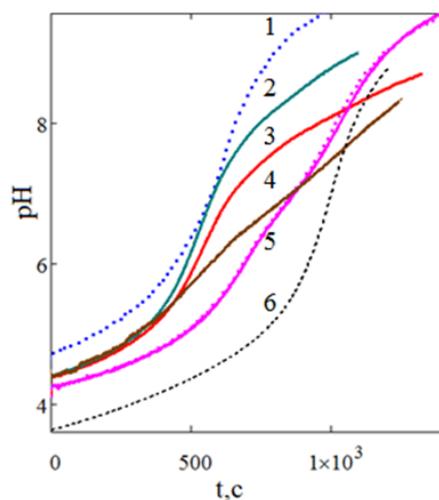


Рисунок 7 – Кривые титрования проб винодельческой продукции: 1 – вино сладкое (ледяное);

- 2 – вино ликерное выдержанное «Портвейн», 3 – вино ликерное выдержанное «Кагор», 4 – напиток винный «Кагор», 5 – вино столовое сладкое красное «купажное», 6 – вино столовое сухое красное «Саперави»

Титрование модельных смесей кислот начинается в более кислой области, а завершается в более щелочной по сравнению с титрованием проб винодельческой продукции. Резкое изменение рН в окрестностях скачка титрования модельной смеси кислот наблюдается в узком временном интервале, а область скачка на кривых титрования проб вин растянута. Это отличие связано с наличием в винодельческой продукции широкого спектра органических кислот, каждая из которых отличается степенью диссоциации и скоростью нейтрализации в процессе титрования. Кроме того, винодельческая продукция содержит катионы металлов, которые связывают определенную часть кислот и влияют на вид кривых титрования. Вид кривых титрования фальсифицированной продукции похож на вид кривых модельных растворов органических кислот, зависит от концентрации преобладающей кислоты, в области скачка титрования наблюдается быстрое изменение рН (отличие от подлинных вин). В результате сравнения данных 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 (интервал времени от начала скачка титрования до его окончания, наличие изгиба на скачке титрования), аминокислот (значение рН в области окончания титрования пробы) и

органолептическими характеристиками продукции, следовательно, вид кривой титрования связан с качеством вина.

На основании экспериментальных исследований для оценки качества винодельческой продукции по характеристикам отдельных участков кривых титрования винодельческой продукции и модельных систем выбраны следующие критерии: 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 связана с соотношением между долями винной и яблочной кислот, уменьшение pH_1 , свидетельствует о большей доле винной кислоты; pH_2 характеризует наличие аминокислот, чем меньше эта величина, тем больше доля присутствующих в вине аминокислот; разность $pH_2 - pH_1$ характеризует разнообразие кислот, наличие фенольных, в т.ч. дубильных веществ и других компонентов, способных адсорбировать протоны, на титрование (разрушение) которых требуется дополнительное время, чем меньше разность $pH_2 - pH_1$, тем больше разнообразие компонентов, образующих аддукты, обуславливающих буферность системы в данном интервале pH ; c (моль/дм³) – концентрация титруемых ионов гидроксония в кулонометрической ячейке (пропорциональна массовой концентрации титруемых кислот при пересчете с учетом разведения, молярной массы и фактора эквивалентности на винную кислоту); $\omega = c/c_{общ.}$ (%) – отношение концентрации титруемой кислотности к общей в кулонометрической ячейке; t_1, t_2 (с) – время, прошедшее до начала и завершения скачка титрования соответственно; чем больше разность между t_2 и t_1 (с) – тем разнообразнее взаимодействие между присутствующими в пробе вина кислотами с другими компонентами продукции. Для красных вин размах этих величин равен 160–260 с, для белых и розовых – 160–200 с, что значительно превышает время скачка титрования модельных смесей и уменьшение величины $t_2 - t_1 = \Delta t$ является признаком разбавления вина. Данное положение подтверждено приведенными в диссертации опытами по изучению изменения вида кривых титрования проб при разбавлении вина водой и модельных смесей. Интервал времени δt , при котором происходит изменение pH от 6 до 8, линейно возрастает с увеличением содержания вина в пробе независимо от разбавляющего агента. Для определения доли подлинного вина в продукте получена формула (1):

$$\% \text{вина} = (4,0 \pm 0,1)(\delta t - (10 \pm 1)), \%$$
 (1)

Для винодельческой продукции, кривая титрования проб которых имеет слабо выраженный интервал скачка титрования, автоматически определять точку конца титрования предложено по максимальному значению первой производной или по среднему значению на интервале между максимумом и

минимумом второй производной, рассчитанных по формулам (2) и (3) соответственно:

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

$$pH'' = \Delta pH' / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH''_i = pH'_{i-1} - pH'_i. \quad (3)$$

Наряду с общепринятой массовой концентрацией титруемых кислот предложен расчёт солевой части кислот, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовой концентрации золы и ее щелочности, суммы аминокислот, буферной емкости, активной кислотности, условной константы диссоциации и выведена формула для расчета доли вина (виноматериала) в напитках винных. В результате сопоставления данных органолептического анализа бальным методом с данными кривых титрования винодельческой продукции установлено, что для высококачественных столовых вин (80 баллов и выше по 100-бальной системе) характерен подобный вид кривых титрования и, как следствие, очень близкие значения критериев. Выбраны «эталонные» кривые для красных и белых столовых вин и установлены диапазоны критериальных значений, соответствующих высококачественным винам (таблица 3).

Таблица 3– Критерии, установленные для высококачественных вин

Критерий	Столовые вина	
	красные	белые
c , ммоль/дм ³	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,3
массовая концентрация титруемых кислот, в пересчете на винную кислоту, г/дм ³	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
ω , %	70 ± 10	80 + 5

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. Методом капиллярного электрофореза определяли сумму органических кислот ($\Sigma k-t$), сумму катионов металлов (Σkat). Солевой частью (Δ) кислот является разность между суммарным количеством органических

кислот ($\Sigma k-t$) и титруемой кислотностью ($\Sigma t.k-t$) (рисунок 8). Эта разность линейно зависит от суммарной концентрации (моль-экв.) катионов металлов (Σkat). Тангенс угла наклона этой зависимости близок к 1. Сравнение содержания связанных кислот в винах, найденных в результате анализа кривых титрования по авторским расчетам, с данными, полученными методом электрофоретического разделения, показало, что относительная погрешность определения связанных кислот достигала 20 %, что свидетельствовало о влиянии на вид кривых титрования не только общего содержания титруемых кислот и катионов щелочных и щелочноземельных металлов, но и других компонентов.

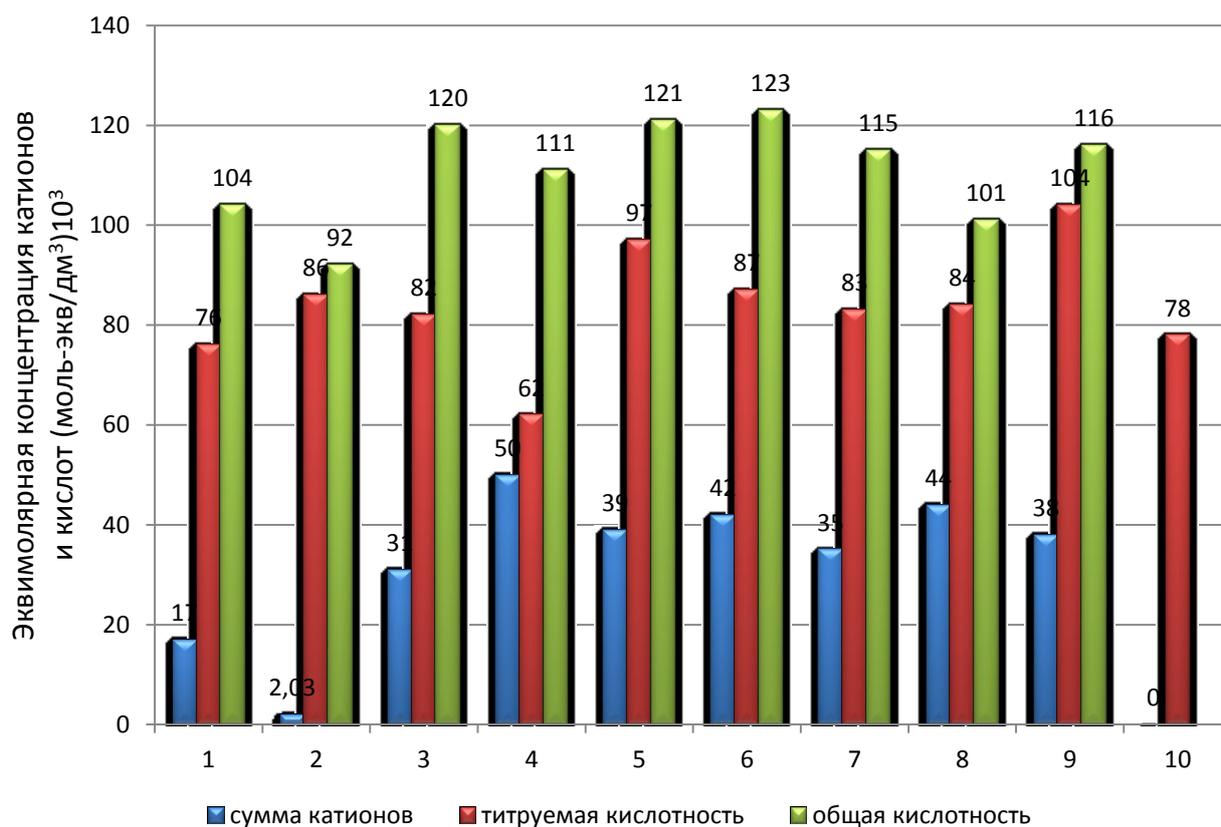


Рисунок 8 – Содержание органических кислот (общих и титруемых) и катионов металлов в столовых винах, приготовленных из винограда сорта: 1 – Алиготе, 2 – Анапский ранний, 3 – Каберне-Совиньон, 4 – Красностоп АЗОС, 5 – Достойный, 6 – Сацимлер, 7 – Литдар, 8 – Каберне АЗОС, 9 – Гранатовый, 10 – раствор винной кислоты

Предположив, что это свободные аминокислоты и фенольные соединения, на основе результатов изучения влияния данных веществ, сделана оценка суммарного содержания аминокислот в винах (виноматериалах, соках) по виду кривых титрования. В отличие от кривых титрования растворов винной кислоты и других кислот кривые титрования вин после достижения точки эквивалентности выходят на плато при более низких значениях рН (рис. 9). Отдельными опытами показано, что добавление соизмеримых количеств глицина, валина, аланина и пролина к раствору минеральной или винной

кислот не мешает точному титрованию последних. Однако кривые титрования чистой винной кислоты и с добавками аминокислот несколько отличаются – начальное значение рН повышается с увеличением добавленного количества аминокислоты, а интервал скачка титрования уменьшается. После прохождения первого скачка титрования рН медленно нарастает, но в предложенных в работе условиях (малый ток генерации основания) не наблюдается второго скачка, который можно было бы связать с титрованием аминокислот.

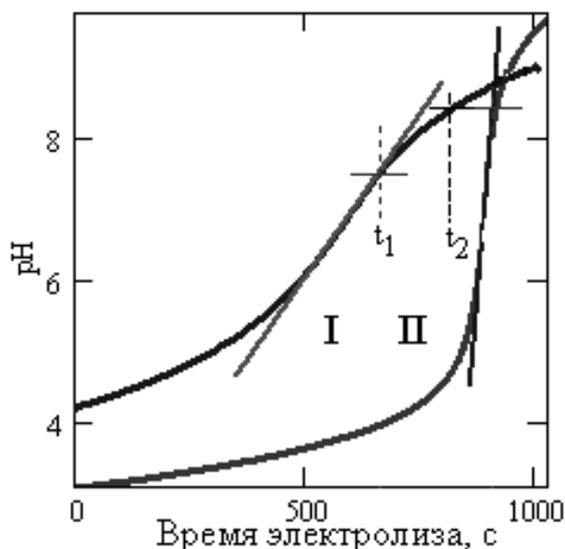


Рисунок 9 – Схема определения времени начала t_1 и конца титрования t_2 аминокислот. I – вино; II – раствор винной кислоты

Для количественной оценки содержания суммы аминокислот проводили касательную к точке перегиба на кривые титрования пробы продукта (рисунок 9). По верхней точке, в которой начиналось отклонение кривой титрования вправо от проведенной касательной, находили время t_1 (время начала титрования аминокислот). Через найденную подобным образом точку на кривой титрования винной кислоты проводили горизонтальную линию, до пересечения с верхней частью

кривой титрования пробы продукта. Эту точку принимали за время t_2 , которое связали с окончанием титрования суммы аминокислот. Содержание свободных аминокислот в винодельческой продукции (моль-экв./дм³) определяли по предложенной формуле (4):

$$\Sigma_c = \frac{i \cdot (t_2 - t_1) \cdot 1000}{F \cdot v}, \quad (4)$$

где: Σ_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 (96500 Кл); v – объем пробы продукта, взятого для титрования (см³). Корреляция между суммарным содержанием аминокислот, найденная методом электрофоретического разделения и по результатам обработки кривых титрования, линейна ($r = 0,925$, тангенс угла наклона градуировочной прямой равен 952, $P = 0,95$, $n = 8$).

Оценка результатов определений показателей, полученных по анализу кривых титрования (массовой концентрацией титруемой и общей кислотности, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовой концентрации золы и ее щелочности, суммы аминокислот, буферной емкости,

активной кислотности) путем сравнения с результатами определений, полученных по методикам с известными значениями показателя точности, показала высокую информативность и достоверность ($S_r \leq 7,6 \%$).

На основе проведенных экспериментальных исследований проб различной винодельческой продукции и модельных систем доказано существование многоосновных органических кислот вина в димерных формах даже в сильно разбавленных растворах кислот.

Результаты сравнения литературных данных по кислотно-основным свойствам моно, ди- и некоторых окси-карбоновых кислот жирного ряда показали, 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. Наличие данных закономерностей привело к выводу, что как в неводных, так и в водных растворах все эти кислоты находятся в виде димеров (ассоциатов с прочной водородной связью между карбоксильными группами) и ионизируются по двум (монокарбоновые) или четырем ступеням (дикарбоновые). Анализ показал, что расчет на димерные формы наиболее полно объясняет особенности в различии силы кислот в зависимости от строения димеров. Янтарная кислота по первой ступени диссоциирует значительно слабее яблочной и винной кислот. Это объяснено объемной циклизацией янтарной кислоты по каждой паре карбоксильных групп за счет сильной водородной связи. У винной и яблочной кислот наличием разомкнутого одного из колец (очевидно, сказывается отталкивающее влияние окси групп друг на друга и на всю систему в целом) (рисунки 10, 11).

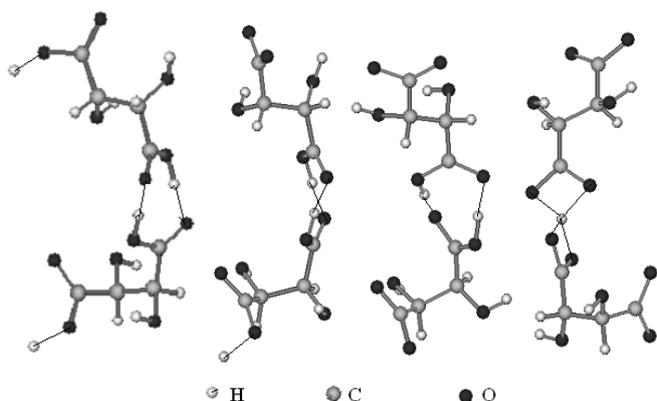


Рисунок 10 – Схема последовательной ионизации димера винной кислоты

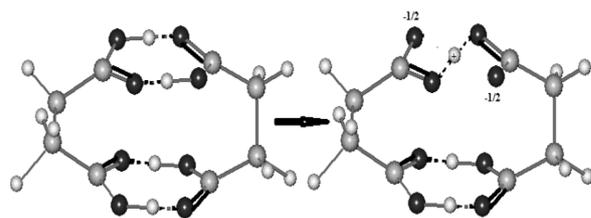


Рисунок 11 – Схема последовательной ионизации димера янтарной кислоты по первой ступени

На основе проведенных экспериментов и анализа литературных данных показано, что лимонная кислота, хотя и является по современным представлениям трехосновной, но в водных растворах и в присутствии сильных

электролитов титруется плавно без скачков в одну ступень (рисунок 12). 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 (рисунок 13) и её анионов являются димеры, которые титруются как шестиосновные кислоты.

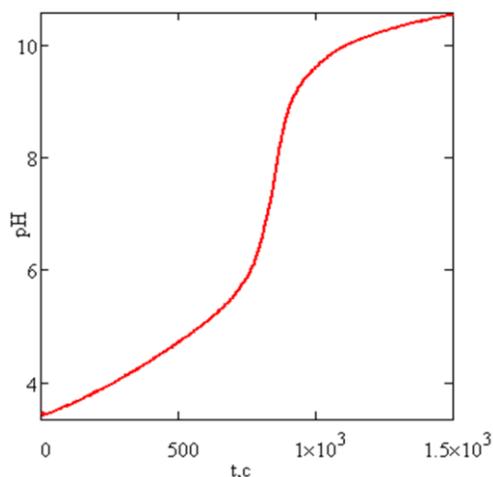


Рисунок 12 – Кривая зависимости изменения рН от времени электролиза. Титрование $50 \text{ см}^3 6,025 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ лимонной кислоты в $1,0 \text{ моль/дм}^3$ растворе КСl, током 10 мА

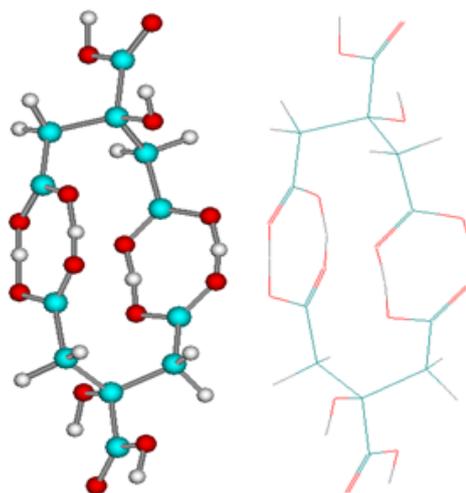
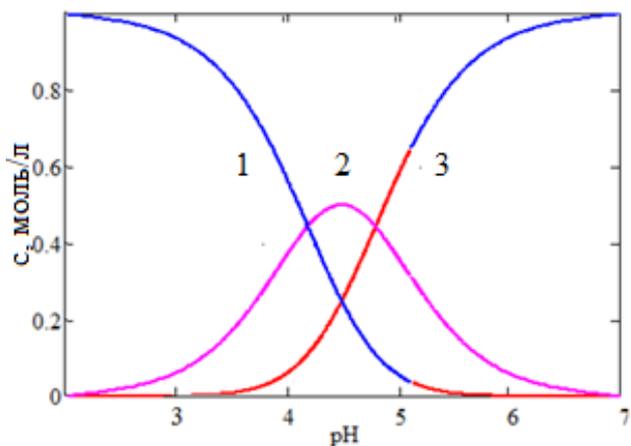
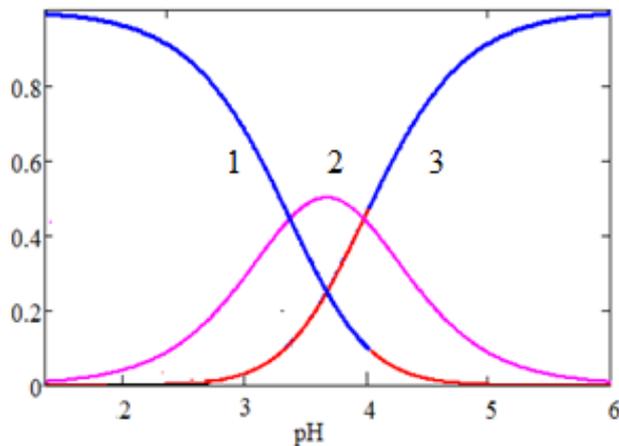


Рисунок 13 – Структурная формула димера лимонной кислоты

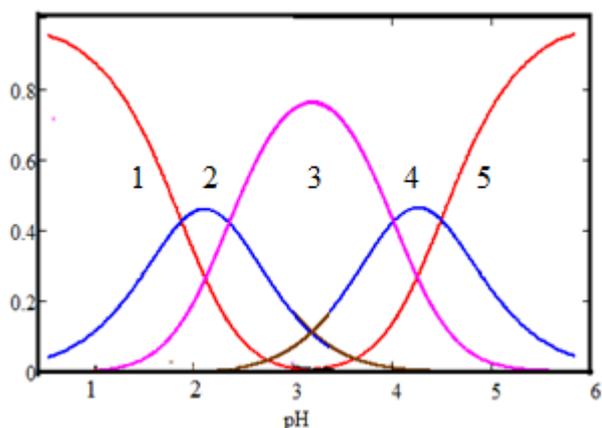
Анализ зависимостей кривых распределения различных молекулярных и анионных форм (рисунок 14а – 14е), построенных по результатам найденных констант диссоциации изученных кислот от рН в координатах: концентрация частиц – рН, показал, что в области рН 2,7 – 3,7 (характерный диапазон значений для большинства исследованных вин) доминирующей частицей является анион винной кислоты состава H_2A_2 . Следовательно, в винах винная кислота содержится в основном в виде кислой соли (битартрата), что обуславливает характерный вкус и высокую буферность вин. Из рисунка 14а видно, что в данных условиях уксусная кислота практически не диссоциирует. Для молочной кислоты (рисунок 14б) 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 .



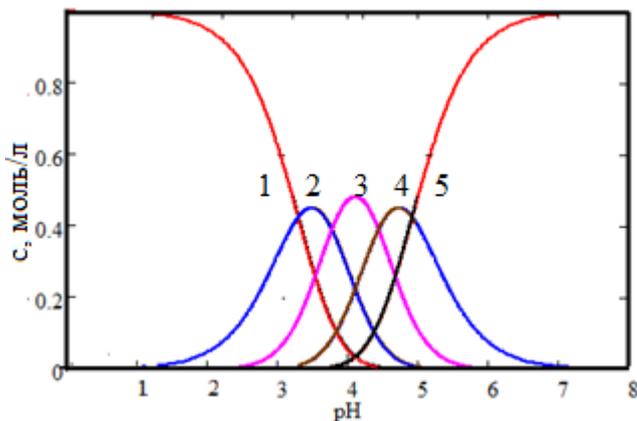
а – уксусная кислота, $c = 2,10 \times 10^{-3}$, моль/дм³



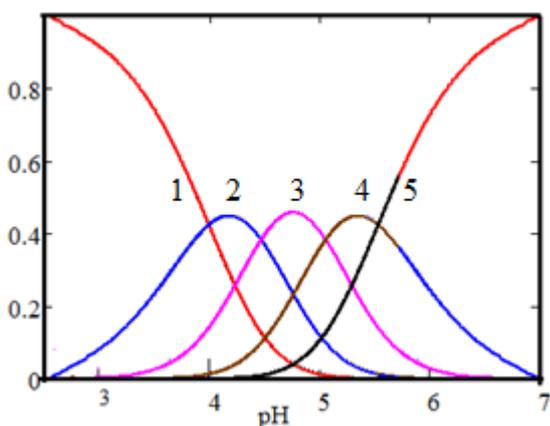
б – молочная кислота, $c = 1,57 \times 10^{-3}$, моль/дм³



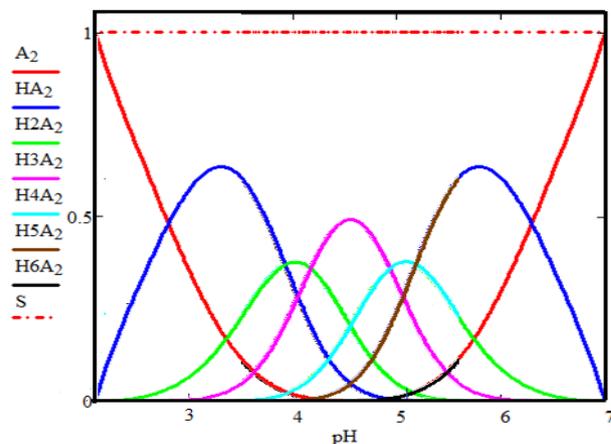
в – винная кислота; $c = 1,58 \times 10^{-3}$, моль/дм³



г – яблочная кислота; $c = 1,53 \times 10^{-3}$, моль/дм³



д – янтарная кислота; $c = 1,12 \times 10^{-3}$, моль/дм³



ж – лимонная кислота; $c = 0,60 \times 10^{-3}$, моль/дм³

Рисунок 14 – Зависимости кривых распределения различных молекулярных и анионных форм изученных кислот от pH. Здесь: 1–H₂A₂ и H₄A₂; 2–HA₂⁻ и H₃A₂⁻; 3–A₂²⁻ и H₂A₂²⁻; 4–HA₂³⁻; 5– A₂⁴⁻

Факт, что диссоциация одной более сильной кислоты подавляет диссоциацию следующей за ней по силе кислоты, подтверждает, что оттенки кислого вкуса вина определяют, в первую очередь, винная, яблочная и молочная кислоты. Наличие димерных форм определяет не последовательную

ступенчатую диссоциацию индивидуальных кислот, а смешанную: 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 плавную форму кривой титрования вина и отвечает за гармоничное, сложное восприятие кислотности, хотя вкус каждой из изученных кислот оригинален и может быть определен органолептически.

Следует отметить, что данные кривые и их сравнение с кривыми титрования вин говорят о том, что основной солевой формой в винах является битартрат калия (КНА) или его димер ($K_2H_2A_2$). Очевидно, 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. Изложенные механизмы ионизации изучены для муравьиной, уксусной, пропионовой, молочной, ацетилсалициловой, щавелевой, малоновой, янтарной, малеиновой, фумаровой, винной, яблочной, лимонной и фосфорной кислот.

3.5 Исследование влияния сорта винограда, места его произрастания, продолжительности хранения вина на варьирование физико-химических показателей винограда и вина, в том числе, на критерии качества продукции.

Разнообразие почвенно-климатических условий, сортового состава и используемых технологических режимов производства зачастую приводит к получению различных по качеству вин одного наименования. Применяемые в практике виноделия методы технокимического контроля не позволяют оценить и прогнозировать качество вина по анализу сырья. В связи с этим было исследовано влияние сорта винограда, места его произрастания, продолжительности хранения вина на варьирование выбранных в работе показателей качества продукции.

Анализ кривых титрования столовых вин, приготовленных из разных сортов винограда с соблюдением одинаковых элементов агротехнических мероприятий и технологических приемов производства вина (для исключения различного влияния других факторов на состав продукции) показал, что кривые титрования изученных вин отличаются между собой по начальному и конечному значению рН, по времени титрования и наклону касательной (рисунок 15). В то же время, на примерах титрования столовых вин, произведенных в разные годы из определенных сортов винограда, выявлено

подобие кривых титрования независимо от года урожая винограда (рисунок 16), следовательно, кривые титрования столового вина одного наименования, произведенного по одной и той же технологии, но в разные годы идентичны. Результаты двухфакторного дисперсионного анализа ряда вин также показали, что содержание титруемой части кислот, определенной по анализу кривых титрования, однозначно зависит от сорта винограда и практически не зависит от года производства.

В результате изучения компонентного состава столовых вин, приготовленных из произрастающего в разных зонах винограда, установлено, что комплекс условий зон (подзон) значительно влияет на накопление органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, аминокислот и фенольного комплекса в винах и вид кривых титрования образцов вин (рисунки 17, 18). Отмечено, что чем сильнее различаются почвенно-климатические условия места произрастания, тем значительнее различия критических областей на кривых титрования, связанных с содержанием кислот и их солевой части, фенольных соединений, аминокислот и органолептическими свойствами продукции. Близкие условия места произрастания винограда, в пределах одной подзоны, оказывают незначительное влияние на варьирование кислотно-катионного состава, содержание аминокислот и фенольных соединений в винах.

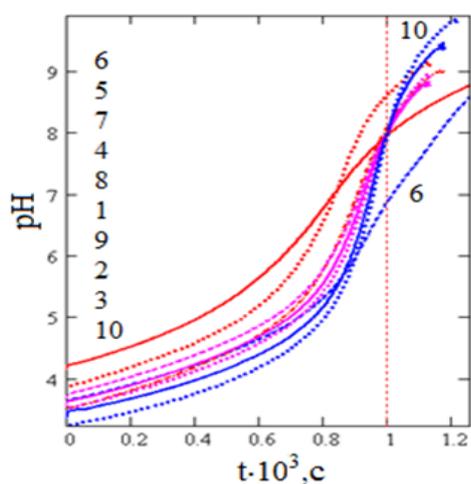


Рисунок 15 – Кривые титрования столовых вин в координатах $\text{pH} - t$, приготовленные из сортов винограда:
 1 – Красностоп АЗОС,
 2 – Каберне-Совиньон, 3 – Литдар,
 4 – Гранатовый, 5 – Каберне АЗОС,
 6 – Сацимлер, 7 – Достойный,
 8 – Анапский ранний, 9 – Алиготе.
 10 – винная кислота

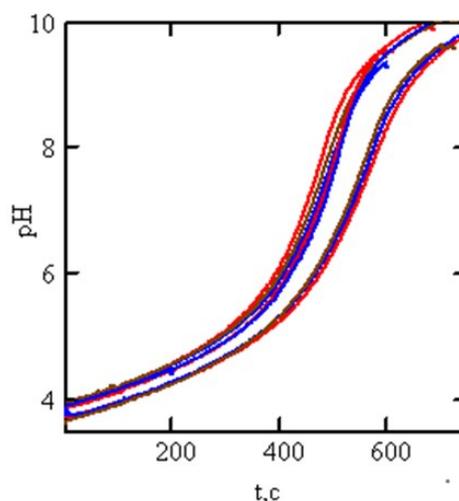


Рисунок 16 – Кривые титрования столовых сухих сортовых вин:
 1 – сорт винограда Красностоп АЗОС, урожай 2007-2010 г;
 2 – сорт винограда Каберне АЗОС, урожай 2007-2010 г

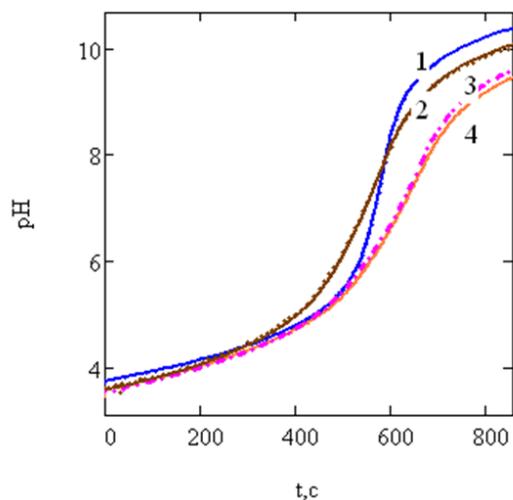


Рисунок 17 – Влияние места произрастания винограда сорта Мерло на вид кривых титрования вина: 1 – Анапская подзона, 3 – Таманская подзона; 4 – Центральная зона Краснодарского края, 2 – Франция, Медок

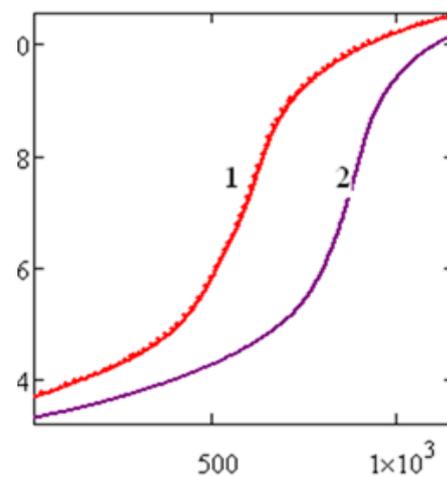


Рисунок 18 – Влияние места произрастания винограда сорта Пино нуар на вид кривых титрования вина: 1 – Германия, 2 – Таманская подзона Краснодарского края

Установленные в исследованиях взаимосвязи между изменением состава вина в зависимости от сорта винограда и места его произрастания с характерными особенностями на кривых потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием подтверждают надежность предложенного направления для оценки качества винодельческой продукции.

3.6 Влияние технологии переработки винограда на кислотный, катионный состав столовых сухих вин и вид кривых титрования.

В условиях микровиноделия из опытных красных сортов получали сусло и виноматериалы по двум схемам. Первая – проведение спиртового брожения на мезге. Сброженный виноматериал выдерживали на дрожжевом осадке в течение 20 суток. Затем виноматериал снимали с дрожжевого осадка и оставляли на хранение в течение 4 месяцев. Вторая – брожение на мезге с последующим проведением яблочно-молочного брожения. Белые виноматериалы получали сбраживанием виноградного сусла, затем выдерживали на дрожжах в течение 20 суток, снимали с осадка и оставляли на хранение в течение 4 месяцев. На всех этапах контролировали содержание органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, записывали кривые титрования и рассчитывали критерии качества.

Столовые красные виноматериалы. Результаты сравнения экспериментальных данных сусла и столовых виноматериалов, приготовленных из винограда сорта Мерло показали, что количество титруемых кислот, а также индивидуальных яблочной, янтарной и лимонной кислот возрастало в ряду сусло < виноматериал < виноматериал после хранения, а содержание винной кислоты наоборот постепенно снижалось с уменьшением катионов K^+ и Ca^{++}

(таблица 4). Следует отметить, что обнаруженная тенденция изменения титруемой кислотности в технологической цепочке прослеживалась и для остальных красных сортов винограда. Однако, снижения содержания винной кислоты в виноматериалах, приготовленных из новых сортов винограда Курчанский и Владимир, после 4 месяцев хранения не наблюдалось. Концентрация катионов калия и кальция в процессе выдержки не снижалась. Содержание яблочной кислоты превышало содержание винной в 1,7 раза в виноматериале, приготовленном из винограда сорта Курчанский (таблица 5), и в 2,6 раза – из сорта Владимир.

Таблица 4 – Содержание органических кислот, NH_4^+ , катионов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах, полученных из винограда сорта Мерло

Кислота	Содержание кислот в образце, г/дм ³ (моль-экв./дм ³)			
	сусло	виноматериал	виноматериал после хранения	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 ⁻³)
янтарная	0,047 (7,903×10 ⁻⁴)	0,11 (1,905×10 ⁻³)	0,47 (7,886×10 ⁻³)	0,36 (6,05×10 ⁻³)
лимонная	0,20 (2,814×10 ⁻³)	0,21 (3,028×10 ⁻³)	0,38 (5,392×10 ⁻³)	0,36 (5,111×10 ⁻³)
уксусная	0,11 (1,855×10 ⁻³)	0,12 (2,024×10 ⁻³)	0,13 (2,092×10 ⁻³)	0,29 (4,808×10 ⁻³)
молочная	0,27 (2,98×10 ⁻³)	0,59 (6,525×10 ⁻³)	0,49 (5,401×10 ⁻³)	1,44 (0,016)
ΣAc	(0,06)	(0,07)	(0,079)	(0,055)
Катионы	Содержание катионов в образце, мг/дм ³ (моль-экв./дм ³)			
NH_4^+	15,68 (0,869×10 ⁻³)	0 (0)	0 (0)	3,69 (0,205×10 ⁻³)
K^+	1023 (26,17×10 ⁻³)	986,7 (25,24×10 ⁻³)	954 (24,4×10 ⁻³)	946,4 (0,205·10 ⁻³)
Na^+	40,95 (1,781×10 ⁻³)	62,27 (2,709×10 ⁻³)	62,26 (2,621×10 ⁻³)	62,54 (2,72×10 ⁻³)
Mg^{++}	49,12 (4,042×10 ⁻³)	86,75 (7,139×10 ⁻³)	88,97 (7,321×10 ⁻³)	97,4 (8,015×10 ⁻³)
Ca^{++}	70,9 (3,538×10 ⁻³)	61,81 (2,086×10 ⁻³)	48,53 (3,919×10 ⁻³)	58,3 (2,909×10 ⁻³)
ΣKt	(0,036)	(0,037)	(0,038)	(0,038)
Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения», n = 5.				

В результате анализа кривых титрования проб виноградного сусла и виноматериалов изучаемых сортов и расчетных критериев было установлено, что вид кривой титрования (рисунок 19) и значения критериев виноматериалов изменяются закономерно, что может быть использовано для оценки качества винограда, направления его использования и оптимизации технологических режимов с целью улучшения качества готовой продукции.

Таблица 5 – Содержание органических кислот, NH_4^+ , катионов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах, полученных из винограда сорта Курчанский

Кислота	Содержание кислот в образце, г/дм ³ (моль-экв/дм ³)		
	суло	виноматериал	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 ($3,181 \times 10^{-3}$)	0,54 ($9,198 \times 10^{-3}$)	1,04 (0,018)
лимонная	0,23 ($3,239 \times 10^{-3}$)	0,53 ($7,598 \times 10^{-3}$)	0,53 ($7,506 \times 10^{-3}$)
уксусная	0,10 ($1,597 \times 10^{-3}$)	0,12 (0,02)	0,15 ($2,468 \times 10^{-3}$)
молочная	0,23 ($2,548 \times 10^{-3}$)	0,24 ($1,876 \times 10^{-3}$)	0,24 ($2,626 \times 10^{-3}$)
ΣAc	(0,064)	(0,070)	(0,079)
Катионы	Содержание катионов в образце, мг/дм ³ (моль-экв/дм ³)		
NH_4^+	0 (0)	0 (0)	0 (0)
K^+	949,2 (0,024)	950,5 (0,025)	946,7 (0,025)
Na^+	22,25 ($9,678 \times 10^{-4}$)	67,39 ($2,931 \times 10^{-3}$)	66,07 ($2,874 \times 10^{-3}$)
Mg^{++}	43,28 ($3,562 \times 10^{-3}$)	76,8 ($6,32 \times 10^{-3}$)	77,04 ($6,34 \times 10^{-3}$)
Ca^{++}	53,23 ($2,656 \times 10^{-3}$)	53,12 ($2,650 \times 10^{-3}$)	52,75 ($2,632 \times 10^{-3}$)
ΣKt	(0,031)	(0,036)	(0,037)

Примечание: за «0» условно принято «менее нижней границы определения», $n = 5$.

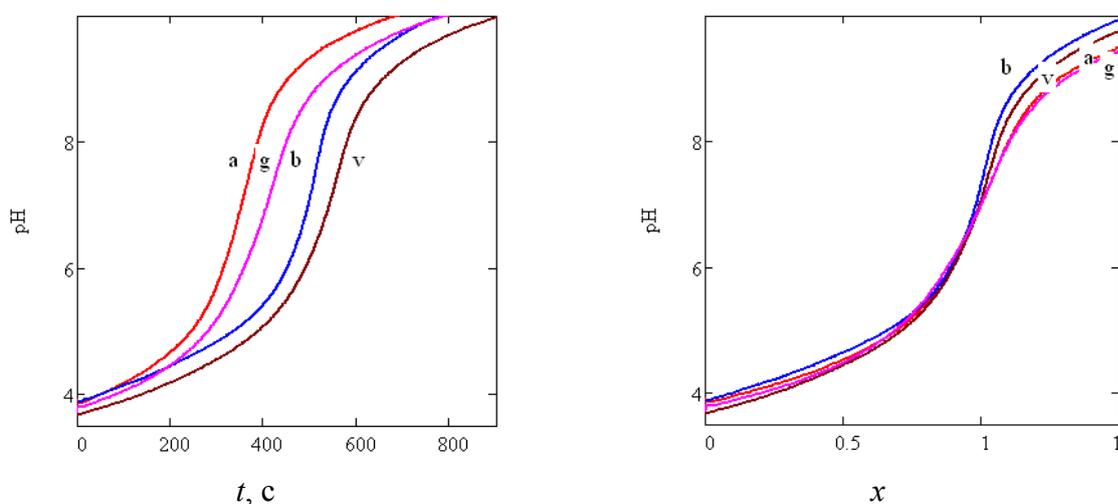


Рисунок 19 – Кривые титрования образцов, полученных из винограда сорта Мерло, в координатах $\text{pH} - t$ и $\text{pH} - x$ ($x = t/t_k$, t_k – время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности), где: **a** – кривая титрования сусла; **b** – виноматериала после полного сбраживания сахаров; **v** – виноматериала, выдержанного на дрожжевых осадках в течение 20 суток и хранения в течение 4 месяцев, **g** – виноматериала, после проведения яблочно-молочного брожения

Столовые белые виноматериалы. Компонентный анализ сусл и виноматериалов показал, что массовая концентрация титруемых кислот для всех изучаемых сортов винограда увеличивалась в ряду: суло <виноматериал <виноматериал после выдержки на дрожжах. Концентрация винной кислоты,

как и содержание катионов калия в процессе получения виноматериалов, снижалась в ряду: сусло > виноматериал > виноматериал после выдержки на дрожжах, что связано с образованием труднорастворимых солей и последующим выпадением их в осадок. Содержание яблочной кислоты оставалось на одном уровне. В виноматериалах без выдержки на дрожжах 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 щелочных, щелочноземельных металлов показал, что в процессе приготовления виноматериалов отмечалось снижение массовых концентраций катионов металлов. Полученные данные подтвердили, что технологические приемы при производстве столовых вин оказывают влияние на соотношения между органическими кислотами и катионами металлов, однако четких корреляционных зависимостей, позволяющих прогнозировать состав кислот и их солей в готовой продукции, не выявлено.

Для установления зависимости изменения вида кривых титрования, характеризующего кислотный и катионный состав образцов, в процессе приготовления виноматериалов проводили математическую обработку кривых титрования проб виноградного сусла, виноматериалов без выдержки и после выдержки на дрожжах следующим образом: находили среднее время, пошедшее на титрования пробы до точки экстремума $t_{т.э}$, среднее $pH_{т.э}$ и рассчитывали значения δ по формуле 18 (рисунок 20, таблица 6, приведен пример для сорта винограда Рислинг). За точку экстремума выбрана точка на кривой титрования с максимальным отклонением значений единичных результатов от среднего.

$$\delta = \frac{\sum \Delta s}{\sqrt{n(n-1)}}. \quad (18)$$

В результате проведенных исследований для каждого сорта винограда было установлено, что вид кривых титрования сусла и виноматериалов практически совпадает. Максимальное отклонение расчётных точек экстремума, выделенных на кривых титрования сусла и виноматериалов, не превышало 4,3 %. Следовательно, по количественным значениям расчётных по кривым титрования критериальных точек, соответствующих качественным белым винам, можно прогнозировать качество вина на основе анализа сусла.

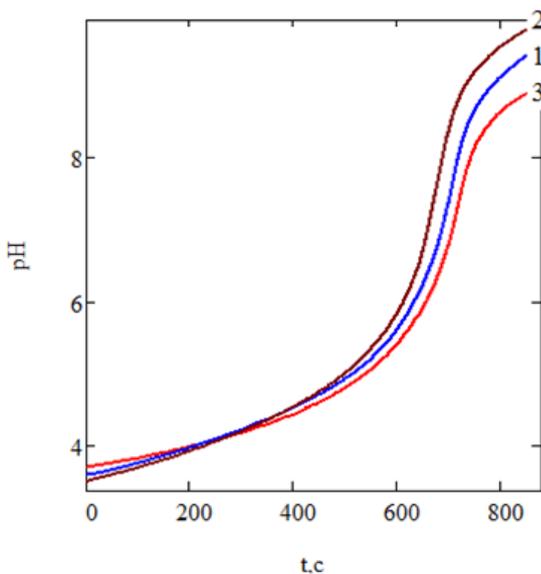


Рисунок 20 – Кривые титрования проб, полученных из винограда сорта Рислинг, 1 – сусло, 2 – виноматериал без выдержки на дрожжах, 3 – виноматериал после выдержки на дрожжах

Таблица 6 – Значение критериев качества в точке экстремума для сорта винограда Рислинг			
Сорт винограда Рислинг	δ , %	$t_{т.э}$, с	$pH_{т.э}$
сусло	0,33	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

3.7 Результаты интегрального анализа экспериментальных данных винодельческой продукции различных типов и разработка методик идентификации вин и напитков винных.

Физико-химические и органолептические исследования винодельческой продукции разных типов выявили значительные различия в составе и качестве опытных образцов. Установлено, что вид кривых титрования зависит от особенностей технологии: чем значительнее отличаются технологии приготовления винодельческой продукции, тем сильнее разнятся критические области на кривых титрования. Рассмотрим установленные зависимости на примере двух вин (рисунки 21, 22). Кривая титрования пробы вина «Ледяное» имеет S-образную непрерывную форму с плавным изменением pH от 4,7 до 6,0. Высокое начальное значение pH на кривой титрования обусловлено пониженной концентрации винной кислоты ($1,59 \text{ г/дм}^3$ при сумме органических кислот $7,72 \text{ г/дм}^3$), что 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 pH сусла.

Анализ первой и второй производных от кривой (рисунок 21) показал, что первая производная имеет своеобразный вид – плавно возрастает в интервале pH 5–7, затем круто возрастает до pH 8,5, резко спадает до pH 7,0 и плавно

снижается до рН 5,0. Это свидетельствует 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, содержащие один протон. На второй производной наблюдается слабый перегиб в интервале рН 6,5, второй перегиб происходит 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 (сумма – 1523 мг/дм³, в т. ч. антоцианы – 60 мг/дм³). Конец титрования пробы вина «Ледяное» (характеризующий наличие аминокислот) произошел при высоком рН 9,0, что подтверждает незначительное содержание свободных аминокислот.

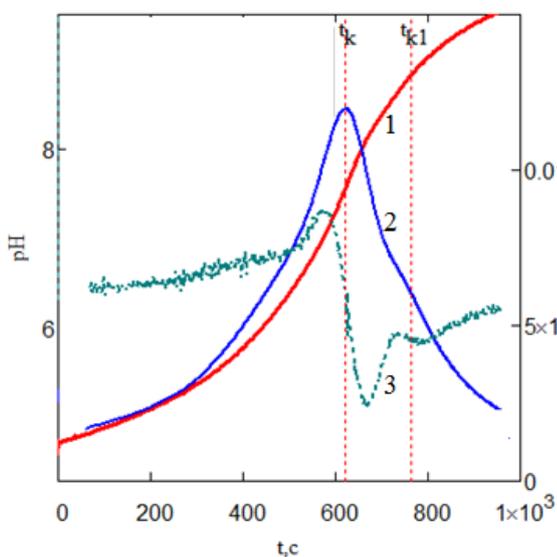


Рисунок 21 – Кривая титрования пробы вина «Ледяное» – 1 и её первая – 2 и вторая – 3 производные

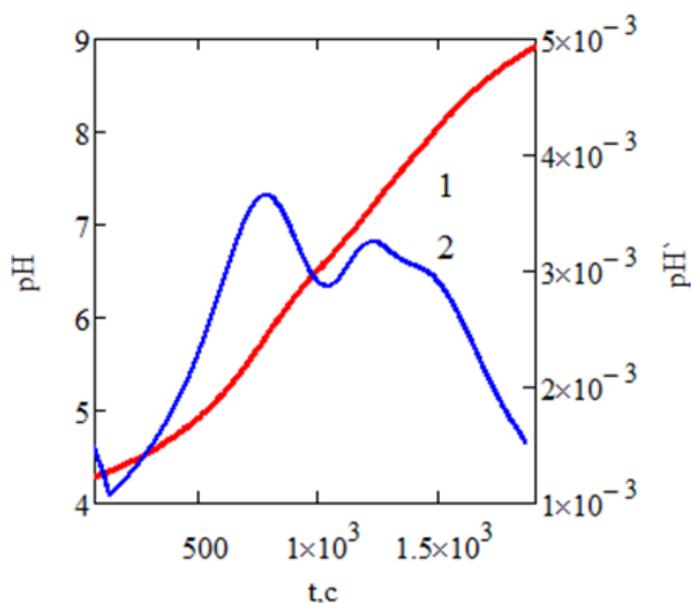


Рисунок 22 – Кривая титрования пробы вина географического наименования сухого красного выдержанного «Саперави» – 1 и её производная – 2

На рисунке 22 показано влияние фенольных веществ. Кривая титрования 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 (рисунок 22), имеет слабо выраженный, а точнее сильно растянутый интервал скачка титрования. Начало кривой при более низком значении рН 4,1, чем у вина «Ледяное» показывает, что вино содержит больше винной кислоты (2,30 г/дм³). Менее крутое изменение рН в процессе титрования свидетельствует о меньшем содержании яблочной кислоты (0,13 г/дм³ и 2,39 г/дм³ – в пробе вина «Ледяное»). Производная от кривой имеет два скачка, и ее максимум (первый скачок титрования) приходится на рН 6,0. Второй скачок наблюдается в окрестностях рН 7,8. По нашему мнению,

пологий вид кривой титрования и наличие двух максимумов на производной (рисунок 22) связаны с высокой концентрацией фенольных веществ и антоцианов (3988 мг/дм^3 , в т. ч. антоцианы – 391 мг/дм^3). При исследовании вида кривых титрования проб вин, технология которых предусматривала продолжительный контакт виноматериала с древесиной дуба, установлено, что первый скачок титрования заканчивается при $\text{pH } 7,0$ и связан с дотитровыванием кислых форм органических кислот, содержащихся в вине. В окрестностях $\text{pH } 7,0$ 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). 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.

Влияние выдержки виноматериала в контакте с древесиной дуба на содержание фенольных веществ подтверждено спектрофотометрией (рисунок 23). На приведенных зависимостях оптической плотности раствора от длины волны (λ) видно, что при $\lambda 420 \text{ нм}$ оптическая плотность для вина без выдержки в дубе меньше, чем для образцов продукции, хранившихся в дубовых бочках. Спектры поглощения вин 1 и 3 (рисунок 23) подобны на всем интервале, и они 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 с кривыми 1, 3 только при длинах волн $\geq 520 \text{ нм}$, а на интервале $400 - 500 \text{ нм}$ имеет меньшие значения приведенной оптической плотности. 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 большему весу компонентов с поглощением в области $400 - 500 \text{ нм}$.

В результате обработки массива экспериментальных данных физико-химических показателей винодельческой продукции различных типов 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.

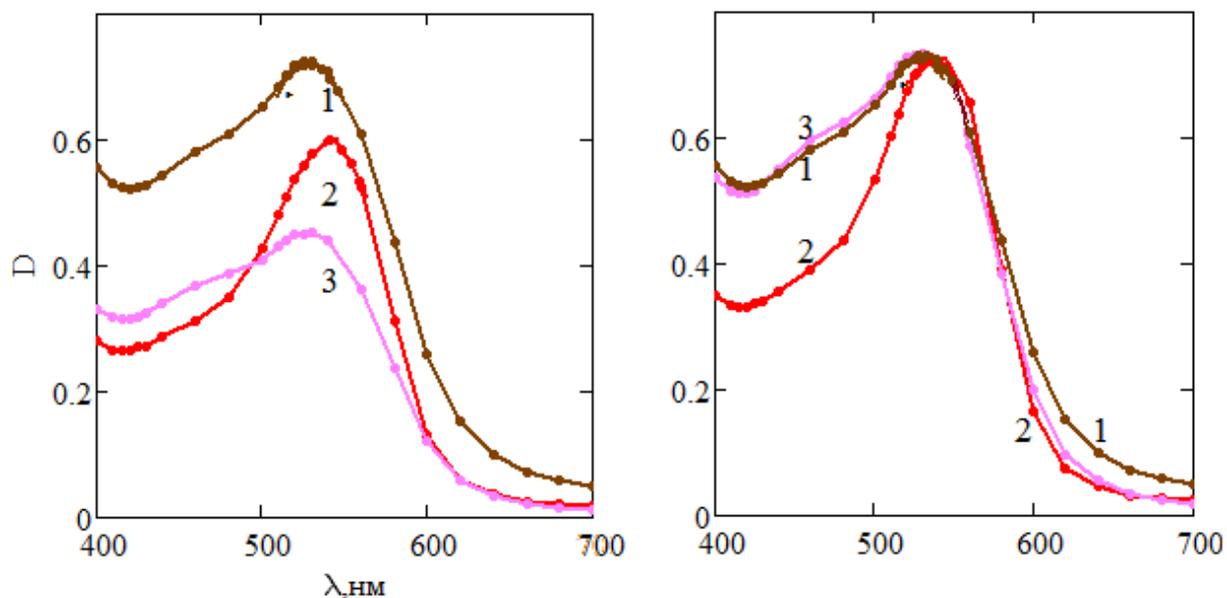


Рисунок 23 – Спектры поглощения проб винодельческой продукции: 1– напиток винный «Кагор» (выдержка в дубе), 2 – вино столовое сладкое красное «Кагор Канонический» (без выдержки), 3 – вино ликерное «Кагор» (выдержка в дубе)

В основу методик положены расчетные способы обработки регистрируемых в цифровом формате потенциметрических кривых титрования с кулонометрической генерацией основания. Применение цифрового формата позволяет 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 подлинного вина, 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 и устанавливать аутентичность продукции одного наименования и одного производителя по близости значений коэффициентов аутентичности ($K_{аут}$), рассчитываемым по формулам (19 и 20):

$$K_{аут1} = \frac{1}{\sqrt{(n-1) \cdot n}} \cdot \left[\sum \sqrt{\left(\frac{pH_2}{pH_1} \right)^2} \right] \quad (19)$$

$$K_{\text{аут}2} = \frac{1}{\sqrt{(n-1) \cdot n}} \cdot \left[\sum \sqrt{\left(\frac{pH_1}{pH_2}\right)^2} \right]. \quad (20)$$

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 (мА) = 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 $K_{\text{аут}1}+K_{\text{аут}2}=2$, σ рассчитывают по формуле (21):

$$\sigma = \frac{1}{4 \cdot \sqrt{(n-1) \cdot n}} \cdot \left[\sum \sqrt{\left(\frac{pH_2}{pH_1} - 1\right)^2} + \sum \sqrt{\left(\frac{pH_1}{pH_2} - 1\right)^2} \right]. \quad (21)$$

Если $K_{\text{аут}1}+K_{\text{аут}2} > 2$, то вина не аутентичны.

Преимуществом разработанных методик являются: высокоинформативный интегральный анализ, достоверность (относительная погрешность определяемых величин не превышает 10 %), исключение влияния оператора и необходимости стандартизации растворов, замена большого числа трудоемких анализов, каждый из которых позволяет определить только один показатель качества, высокая экономичность, достижение технологических и экономических эффектов. Технологические: 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: 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.

3.8 Разработка алгоритма оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции на основе обобщения полученных теоретических положений и экспериментальных данных.

На основании обобщения результатов проведенных исследований предложен алгоритм оценки качества и прогнозирования винодельческой

продукции, базирующийся на полученных новых знаниях об установленной зависимости изменения в виноматериале количественного состава органических кислот, катионов и выделенных критериев в процессе брожения и на стадии формирования вина от сорта винограда, технологических операций, их режимов; новых знаниях о кислотно-основных равновесиях в продуктах виноделия моно-, двух- и трех-основных кислот, выявленных величинах концентрационных констант диссоциации кислот; установленных корреляциях между содержанием аминокислот, фенольных соединений и параметрами выделенных критериев; теоретическом обосновании возможности автоматического определения общей кислотности, титруемой кислотности, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, рН, зольности, буферности и суммы свободных аминокислот в винодельческой продукции и сырье для их производства кулонометрически генерируемым титрантом, с непрерывной записью всей кривой с помощью потенциометрической индикации.

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 технологической зрелости винограда;
- определение качества и подлинности столовых виноматериалов, в том числе импортных;
- прогнозирование качества готовой продукции на основе интегральной оценки виноградного сула;
- выявление фальсифицированной продукции;
- отнесение продукции к различным категориям и подтверждение уровня качества (напитки винные, вина столовые, вина ликерные, высококачественные вина);
- расчет для составления ассамбляжей, купажей или проведение соферментации с целью получения качественной продукции.

Алгоритм предполагает контроль образца винодельческой продукции на соответствие физико-химических показателей качества, 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 24). Схема испытаний

продукции приведена в таблице 7. Основной идеей предложенного подхода является экспрессное нахождение нескольких параметров, одновременная подделка которых невозможна, что позволяет дать объективную оценку качества винодельческой продукции.

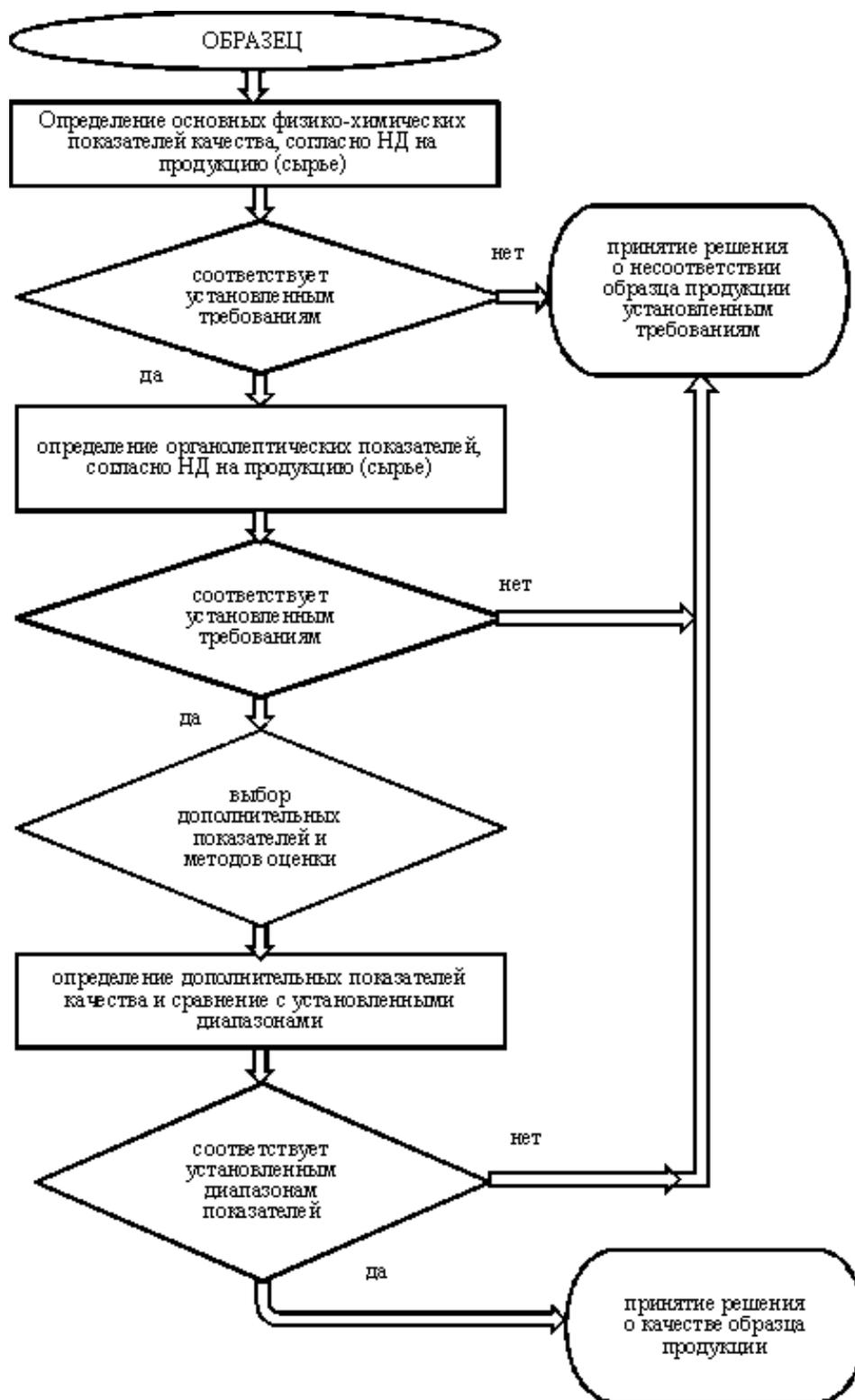


Рисунок 24 – Алгоритм оценки качества образца винодельческой продукции

Таблица 7 – 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 7

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 корректировок
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

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/дм³, 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/дм³), $\Delta t = 210 \pm 50$ (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/дм³), $\Delta t = 170 \pm 10$ (с), $pH_0 = 3,4 \pm 0,05$, $pH_1 = 5,0 \pm 0,05$, $pH_2 = 9,4 \pm 0,05$, $\Delta pH = 4,4 \pm 0,1$, $\Delta pH/\Delta t = 0,026 \pm 0,002$, $h_0 = 0,28 \pm 0,05$, $\omega = 80 + 5$ (%). 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.

Основные результаты диссертации изложены в 70 работах, в том числе:

Монографии

1. Ильницкая, Е.Т. Инструментальные методы оценки исходного и селекционного материала винограда для высококачественного виноделия: монография / Е. Т. Ильницкая, М.А. Сундырева, **О.Н. Шелудько**, А.В. Прах. Краснодар: ФГБНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства, 2015. – 116 с.

2. **Шелудько О.Н.** Инновационные методы оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции: монография / О.Н. Шелудько. ФГБНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства, 2017. – 291 с.

Научные статьи в журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России для публикации результатов диссертационных исследований

3 Стрижов, Н.К. Математическая модель процесса прохождения каталитического тока электровосстановления комплексов германия (IV) через максимум с увеличением концентрации миндальной кислоты / Н.К. Стрижов, А.П. Галенко, Л.Ф. Ильина, П.И. Кудинов, **О.Н. Шелудько** // Известия вузов. Пищевая технология, №1, Краснодар, 2005. - С.96–97.

4 Стрижов, Н.К. Объемная природа каталитического тока электровосстановления комплексов германия (IV) миндальной кислоты / Н.К. Стрижов, А.П. Галенко, Л.Ф. Ильина, П.И. Кудинов, **О.Н. Шелудько** // Известия вузов. Пищевая технология, №1, Краснодар, 2005. - С.4–43.

5 **Шелудько, О.Н.** Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимического основания / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, А.М. Малышев, П.Г. Кильдишов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – т.74. – № 10. – С. 18–20.

6 **Шелудько, О.Н.** Кулонометрическое титрование в виноделии. Определение титруемой кислотности. Влияние сорта винограда на кривые титрования / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, А.И. Брагина // Виноделие и виноградарство. – 2009. – № 4. – С. 19–21.

7 **Шелудько, О.Н.** Получение качественных вин из новых сортов в условиях Анапской зоны Краснодарского края / О.Н. Шелудько, О.П. Пастарнакова, М.И. Панкин, М.Д. Ларькина // Виноделие и виноградарство. – 2009. – № 2. – С.18–22.

8 Петров, В.С. Основные показатели качества виноградного суслу в зависимости от силы роста побега / В.С. Петров, Т.И. Гугучкина, **О.Н. Шелудько**, В.В. Кудряшова // Виноделие и виноградарство. – 2009. – 2. – С. 10–12.

9 **Шелудько, О.Н.** О возможном строении водных растворов двухосновных кислот и их солей. О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов., А.И. Брагина, Н.Н. Федорович // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – № 6. – С. 34–37.

10 Ляхненко, И.В. Потенциометрическое титрование ацетилсалициловой кислоты / И.В. Ляхненко, **О.Н. Шелудько**, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2011. – Т. 322. – № 4. – С. 19–21.

11 **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. – Т. 322. – № 4. – С. 113–115.

12 **Шелудько, О.Н.** Разработка метода одновременного определения суммы органических и минеральных кислот в соках и напитках / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Д.А. Голомидов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2011. – Т. 320–321. – № 2–3. – С. 99–101.

13 **Шелудько, О.Н.** Возможное влияние бутан и бутендиовых кислот на структуру и свойства жидких сред / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Р.Р. Динисламов, М.А. Ястребов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 14–18.

14 **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 вузов. Пищевая технология. – 2011. – №1. – С.100–103.

15 **Sheludko, O.N.** Nature of polarographic catalytic current in the indium-acetilsalicylic acid system / O.N. Seludko, N.K. Strizhov, L.F. Plina, I.V. Lyakhnenko // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – Т. 81. – № 1. – С. 24–26.

16 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.

17 **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 высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2012. – № 5-6. – С. 29–32.

18 **Шелудько, О.Н.** О поведении гомологов янтарной кислоты и их солей в водных растворах / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Р.Р. Динисламов, М.А. Ястребов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2012. – № 2. – С. 57–60.

19 **Шелудько, О.Н.** Оптимизация потенциометрического титрования кислот кулонометрически 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.

20 **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.

21 **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. Холявко // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2013. – №2-3. – С. 41–44.

22 **Шелудько, О.Н.** Анализ кривых потенциометрического титрования сусел и вин, полученных из разных сортов винограда / Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Ястребов М.А., Мишкилеева А.В. // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2013. – № 2-3. – С.103–107.

23 **Шелудько, О.Н.** Оценка информативности вида кривых потенциометрического титрования сусла и виноматериала / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.И. Гугучкина, А.А. Красильников // Виноделие и виноградарство. – 2013. – №3. – С. 14–18.

24 **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. – С. 43–49.

25 **Шелудько, О.Н.** Совершенствование электрохимического метода определения титруемых кислот в винах, соках и безалкогольных напитках / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 1. – С. 58–65.

26 **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.

27 **Шелудько, О.Н.** Применение электрохимических методов анализа для контроля содержания органических кислот и катионов щелочных и щелочноземельных металлов в процессе приготовления вина из новых сортов винограда / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов, Т.В. Гузик // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 5–6. – С. 24–29.

28 **Шелудько, О.Н.** Математическая модель равновесия лимонной кислоты в растворах и ее экспериментальная проверка / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 1. – С. 22–25.

29 **Шелудько, О.Н.** Определение массовой концентрации красящих веществ путем анализа спектра поглощения виноградного сусла / О.Н. Шелудько, А.М. Шнаревич, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 4. – С. 115–117.

30 **Шелудько, О.Н.** Разработка метода прогнозирования качества продукции на стадиях брожения и формирования вина / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 5–6. – С. 106–108.

31 **Шелудько, О.Н.** Технологические приемы и сортовые особенности производства столовых сухих красных вин из новых сортов винограда / О.Н.

Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов // Виноделие и виноградарство. – 2015. – № 3. – С. 25–28.

32 Стрижов, Н.К. Изучение поведения ортофосфорной кислоты в водных растворах хлорида лития методом потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания / Н.К. Стрижов, **О.Н. Шелудько** // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 2. – С. 39–49.

33 **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. – С. 10–14.

34 **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. – С. 103–106.

35 **Шелудько, О.Н.** Интегральный подход к оценке качества винодельческой продукции / О.Н. Шелудько, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов // Виноделие и виноградарство. – 2017. – № 6. – С. 17–22.

Патенты и свидетельства о государственной регистрации баз данных

36 Пат. 2384841 Российская Федерация, МПК G01N33/14, Способ идентификации подлинности вина / **О.Н. Шелудько**, П.Г. Кильдишов, Н.К. Стрижов, Н.Н. Федорович; заявитель и патентообладатель ФГБНУ ВПО КубГТУ. – №2008126344; заявл. 27.06.2008; опубл. 20.03.2010.

37 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.

38 Пат. 2631489 Российская Федерация, МПК G01N33/14. Способ оперативной оценки качества винодельческой продукции / **О.Н. Шелудько**, Т.И. Гугучкина, Н.К. Стрижов; заявитель и патентообладатель ФГБНУ СКЗНИИСиВ. – № 2016116389; заявл. 26.04.2016; опубл. 22.09.2017; Бюл. № 27.

39 **Шелудько О.Н.**, Стрижов Н.К., Гузик Т.В. Физико-химические методы идентификации подлинности вина (сока) / Свидетельство № 2013620359; зарегистрировано в Реестре баз данных 01 марта 2013 г.

40 Гугучкина Т.И., Агеева Н.М., Марковский М.Г., Митрофанова Е.А., **Шелудько О.Н.**, Сенькина Е.В., Прах А.В., Гапоненко Ю.В., Антоненко М.В., Антоненко О.П., Резниченко К.В. База спектральных и физико-химических показателей винодельческой продукции / Свидетельство № 2015621079; зарегистрировано в Реестре баз данных 01 марта 2015 г.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру техн. наук, профессору Агеевой Н.М., д-у с.-х. наук, профессору Гугучкиной Татьяне Ивановне; д-у хим. наук, профессору Стрижову Н.К. и всем, кто участвовал в данной работе.