УДК 541.132:547.461

UDC 541.132:547.461

DOI 10.30679/2219-5335-2020-6-66-334-349

DOI 10.30679/2219-5335-2020-6-66-334-349

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ
МОДЕЛЬ ИОНИЗАЦИИ
ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
В ПРИСУТСТВИИ
СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ЕЕ СВЯЗЬ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ
СУММЫ ОРГАНИЧЕСКИХ
И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ
В ВИНОГРАДЕ И ВИНЕ**

**PHENOMENOLOGICAL MODEL
OF MALIC ACID IONIZATION
IN THE PRESENCE OF STRONG
ELECTROLYTES
AND ITS CONNECTION
WITH DETERMINATION
OF THE AMOUNT OF ORGANIC
AND MINERAL ACIDS
IN THE GRAPES AND WINE**

Шелудько Ольга Николаевна
д-р техн. наук, доцент
заведующая НЦ «Виноделие»
e-mail: scheludcko.olga@yandex.ru

Shelud'ko Olga Nikolaevna
Dr. Tech. Sci., Docent
Head of CS «Wine-making»
e-mail: scheludcko.olga@yandex.ru

*Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение
«Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства,
виноградарства, виноделия»,
Краснодар, Россия*

*Federal State Budget
Scientific Institution «North
Caucasian Federal Scientific
Center of Horticulture, Viticulture,
Wine-making»,
Krasnodar, Russia*

Стрижов Николай Константинович
д-р хим. наук, профессор
профессор кафедры
стандартизации, метрологии
и управления качеством
в технологических комплексах
e-mail: nikolai.strizhov@yandex.ru

Strizhov Nikolay Konstantinovich
Dr. Sci. Chemic., Professor
Professor of the Department
of Standardization, Metrology
and Quality Management
in Technological Complexes
e-mail: nikolai.strizhov@yandex.ru

*Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кубанский государственный
технологический университет»,
Краснодар, Россия*

*Federal State Budgetary
Educational Institution
of Higher Education
«Kuban State
Technological University»,
Krasnodar, Russia*

Проведено экспериментальное
Изучение поведения разбавленных
($c < 2 \times 10^{-3}$, моль/дм³) водных растворов
яблочной кислоты в присутствии сильных
электролитов в процессе непрерывного
потенциометрического титрования
электрогенерированным основанием.
Предложена феноменологическая модель
ионизации яблочной кислоты, основанная
на положении, что в растворах, в том числе
сильноразбавленных её молекулярные

An experimental study of the behavior
of dilute ($c < 2 \times 10^{-3}$, mol/dm³) aqueous
solutions of malic acid in the presence
of strong electrolytes in the process
of continuous potentiometric titration with
an electrogenerated base was
performed. A phenomenological
model of malic acid ionization
is proposed, based on the assumption
that its molecular and ionized forms
exist in dimeric forms in solutions,

и ионизированные формы существуют в димерных формах. Доказательство правильности предложенной модели проводили решением двух математических моделей и их экспериментальной проверкой. Первая классическая модель заключалась в том, что яблочная кислота в условиях эксперимента находится в мономерной форме и в процессе титрования последовательно ионизируется по двум ступеням. Вторая модель базировалась на том, что яблочная кислота, как и ее анионные формы, находится в водных растворах в устойчивой димерной форме и титруется как четырехосновная кислота. Для каждой из моделей найдены константы ионизации, описана связь между ними. Для второй модели показано, что процесс ионизации яблочной кислоты по третьей и четвертой ступеням затруднен из-за того, что протоны находятся в кольце из карбоксильных групп и титруются значительно труднее концевых, так как в процессе титрования происходит усиление их связи с атомами кислорода. Построены кривые распределения предполагаемых молекулярных и ионных форм яблочной кислоты, образующихся в ходе титрования, и обсуждена природа водородных и межмолекулярных связей. Выявлено влияние яблочной кислоты на вид кривых титрования вин. Приведены результаты сравнения найденных данным методом констант ионизации димерных форм винной, яблочной, лимонной, муравьиной, молочной, янтарной и уксусной кислот. Полученные результаты использованы в методах титриметрии для оценки качества виноградного сырья и вин.

Ключевые слова: ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА, ТИТРУЕМЫЕ КИСЛОТЫ ВИНА, КАЧЕСТВО ВИНА, ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

including highly diluted ones. The proof of the correctness of the proposed model was performed by solving two mathematical models and testing them experimentally. The first classical model was that malic acid under experimental conditions is in monomeric form and in the process of titration is successively ionized by two steps. The second model was based on the fact that malic acid, like its anionic forms, is in aqueous solutions in a stable dimeric form and is titrated as a four-base acid. Ionization constants are found for each of the models, and the relationship between them is described. For the second model, it is shown that the process of ionization of malic acid in the third and fourth stages is difficult due to the fact that protons are located in a ring of carboxyl groups and are titrated much more difficult than the terminal ones, since their bond with oxygen atoms is strengthened during titration. Distribution curves of the assumed molecular and ionic forms of malic acid formed during titration are constructed, and the nature of hydrogen and intermolecular bonds is discussed. The influence of malic acid the appearance of wine titration curves was revealed. The results of comparing the ionization constants of dimeric forms of tartaric, malic, citric, formic, lactic, succinic and acetic acids found by this method are presented. The results obtained are used in titrimetry methods for evaluating the quality of grape raw and wines.

Key words: MALIC ACID, WINE TITRATED FORMS, WINE QUALITY, PHENOMENOLOGICAL MODEL

Введение. Среди основных органических кислот виноградного сусла и вина яблочная кислота после винной является второй по силе кислотой,

обусловливающей в сочетании с сахарами, фенольными веществами и другими компонентами вкусовые качества продукции [1-9]. Содержание яблочной кислоты как в процессе созревания виноградной ягоды, так и при получении вина претерпевает значительные изменения. Количество яблочной кислоты в винограде, как правило, максимально в начале июля и сильно снижается в середине октября. Процесс снижения винной кислоты по мере созревания виноградной ягоды происходит медленнее. Обычно в стадии технической зрелости винограда соотношение кислот винная/яблочная не превышает 1,5 (рис. 1). Однако для отдельных сортов винограда установлено, что содержание яблочной кислоты превосходит концентрацию винной [10-13]. Также повышенное содержание яблочной кислоты может быть обусловлено природно-климатическими условиями года и особенностями агротехники (затенение).

Рис. 1. Изменение содержания органических кислот и накопления моносахаридов в процессе созревания винограда сорта Алиготе по данным [10].

1 – содержание титруемых кислот; 2 – сумма винной и яблочной кислот;
3 – винная кислота; 4 – яблочная кислота

Известно, что органические кислоты вина являются одними из главных соединений, обуславливающих экстракт вин, формирующих кислотные свойства продукции и качество в целом [14-16]. Глубокое изучение механизмов трансформации органических кислот, их строения в водных средах, взаимодействия с катионами щелочных и щелочноземельных металлов имеет важное значение для возможности управления процессами при производстве винодельческой продукции с заданными свойствами.

В работах [17, 18] установлено влияние содержания винной кислоты на кривые титрования проб вин, анализ которых позволил предложить метод определения содержания общей суммы и титруемой части органических кислот в продукции виноделия. Так как формы кривых титрования винной и яблочной кислот в соизмеримых концентрациях отличны, то представляло интерес оценить влияние яблочной кислоты на определение суммы органических и минеральных кислот в винодельческой продукции на основе анализа результатов электрохимического титрования яблочной кислоты в присутствии сильных электролитов.

Объекты и методы исследований. В работе использовали растворы яблочной кислоты трех концентраций: $0,549 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $0,901 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и $1,792 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Титрование растворов изучаемых кислот проводили на фоне $1,0$ моль/дм³ хлорида калия для поддержания постоянной ионной силы и проводимости. Растворы готовили на бидистиллированной воде, хранящейся под слоем азота для исключения попадания углекислого газа, из реактивов квалификации не ниже ЧДА.

рН растворов в процессе титрования измеряли с помощью анализатора жидкости «ЭКСПЕРТ-001» в потенциометрической ячейке, состоящей из термостатированного стакана, стеклянного электрода марки «ЭВЛ-1М 3.1» и хлоридсеребряного электрода марки «ЭСЛ-43-07». Углекислый газ удаляли продувкой азотом. Концентрацию рабочих растворов яблочной кислоты

устанавливали прямым титрованием гидроксидом натрия, титр которого устанавливали по соляной кислоте, приготовленной из фиксанала.

Автоматическое электрохимическое титрование яблочной кислоты проводили на установке с бездиафрагменной ячейкой. В качестве анода использовали серебряную пластинку [19], на которой в процессе электролиза образовывался прочный слой хлорида серебра, разделяющий катодное и анодное пространства и играющий роль диафрагмы. Результаты титрования в автоматическом режиме обрабатывали с помощью математического пакета Mathcad-15. Схемы последовательной ионизации димера яблочной кислоты строили методом молекулярной динамики с помощью программы HyperChem Pro 6.0.

Обсуждение результатов. В результате анализа кривых электрохимического титрования яблочной кислоты (рис. 2) предложена схема протекания последовательной ионизации димерной формы яблочной кислоты в изученных концентрациях (рис. 3), рассчитанная по программе HyperChem Pro 6.0 с принятыми допущениями того, что связи протонов концевых карбоксильных групп с атомами кислорода равны по силе водородным, так как они легко диссоциируют и титруются.

Рис. 2. Кривые титрования яблочной кислоты.

$c \cdot 10^3$, моль/дм³: 1 – 0,549; 2 – 0,901; 3 – 1,792.
 Электролит 1,00 моль/дм³ KCl, $i = 10,00$ мА

Рис. 3. Схема последовательной ионизации димера яблочной кислоты,

Для доказательства предложенной схемы проводили расчеты для двух моделей.

Модель 1. Яблочная кислота в условиях эксперимента находится в мономерной форме и диссоциирует по схеме:

где А – анион яблочной кислоты; Н – ион гидроксония (далее по тексту – протон). Здесь и далее по тексту квадратные скобки и заряды частиц опущены.

При описании первой модели вводили следующие определения:

константа ионизации по первой ступени:

$$K_{a1} = \text{H} \cdot \text{HA} / \text{H}_2\text{A};$$

константа ионизации по второй ступени:

$$K_{a2} = \text{A} \cdot \text{H} / \text{HA};$$

материальный баланс по частицам кислоты (c – общая концентрация яблочной кислоты. При классическом титровании необходим учет разбавления) (1):

$$c = H_2A + HA + A = (H^2/K_{a1} \cdot K_{a2} + H/K_{a2} + 1)A; \quad (1)$$

правило электронейтральности (2):

$$H + Na - K_w/H = HA + 2A = A(H/K_{a2} + 2). \quad (2)$$

Совместным решением формул (1) и (2), получили уравнение прямой (3):

$$y = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot z + K_{a1}; \quad (3)$$

в уравнении (3):

$$y = H(H + Na - K_w/H)/(c - H - Na + K_w/H);$$

$$z = (2c - H - Na + K_w/H) / (c - H - Na + K_w/H),$$

где K_w – ионное произведение воды, $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ (моль/дм³)².

Результаты математической обработки данных эксперимента показали, что уравнение (3) фактически является асимптотой к гиперболе, вид которой зависит от концентрации исходной кислоты (рис. 4). По параметрам этих асимптот нами найдены величины K_{a1} и K_{a2} (по наклону зависимости (3) находили произведение $K_{a1} \cdot K_{a2}$, а путем экстраполяции методом наименьших квадратов к отрезку на оси y при $x = 0$ определяли K_{a1}) (табл. 1).

Рис. 4. Графическая проверка уравнения (3).
Концентрация яблочной кислоты слева направо
 $c \cdot 10^3$, моль/дм³: 0,549; 0,901 и 1,792 соответственно

Таблица 1 – Константы ионизации яблочной кислоты
в зависимости от ее концентрации (расчет на мономерную форму)

$c \cdot 10^3$, моль/дм ³	$K_{a1} \cdot 10^4$, моль/дм ³	$K_{a2} \cdot 10^5$, моль/дм ³
0,549	10,9	3,08
0,901	10,8	2,82
1,792	13,7	3,92

Модель 2. Яблочная кислота находится в димерной форме и диссоциирует по предложенной схеме (рис. 3), которая описывается четырьмя константами равновесия:

$$K_{a1} = H_3A_2 \cdot H / H_4A_2,$$

$$K_{a2} = H_2A_2 \cdot H / H_3A_2,$$

$$K_{a3} = HA_2^3 \cdot H / H_2A_2,$$

$$K_{a4} = A_2 \cdot H / HA_2;$$

и уравнениями материального баланса по водороду и кислоте: (4), (5):

$$H + 2 \cdot c \cdot x - K_w / H = 4A_2 + 3 \cdot HA_2 + 2 \cdot H_2A_2 + H_3A_2 \quad (4)$$

$$c/2 = A_2 + H A_2 + H_2A_2 + H_3A_2 + H_4A_2. \quad (5)$$

Приняв, что $Y = 2(H + 2 \cdot c \cdot x - K_w / H) / c = 2(4A_2 + 3 \cdot HA_2 + 2 \cdot H_2A_2 + H_3A_2) / c$,

где x – мольная доля основания к концентрации яблочной кислоты, объединением функций, получили решение в виде (6):

$$(Y - 4) \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} / [H^+]^2 + (Y - 3) \cdot K_{a3} / [H^+] + \\ + (Y - 1) \cdot [H^+] / K_{a2} + Y \cdot [H^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2} = 2 - Y; \quad (6)$$

В выражении (6) и далее по тексту равновесные концентрации взяты в квадратные скобки.

Впервые модель 2 была предложена нами применительно к анализу равновесий в водных растворах янтарной, малеиновой и фумаровой кислот [20, 21] и решением уравнения (6) доказано и экспериментально подтверждено, что $K_{a1} = 3K_{a2}$ и $K_{a3} = 3K_{a4}$, поэтому уравнение (6) приводили к виду (7):

$$(Y - 4) \cdot K_{a3}^2 / [H^+]^2 + 3(Y - 3) K_{a3} / [H^+] + 3(Y - 1) [H^+] / K_{a2} + Y [H^+]^2 / K_{a2}^2 = 6 - 3Y, \quad (7)$$

Для решения уравнения (7), по данным рисунка 2, строили зависимость pH от Y (рис. 5) и находили pH и соответствующую ему концентрацию ионов водорода в трех точках Y , равных 1, 2, 3, и определяли величины двух констант ионизации (табл. 2):

$$K_{a2} = [H^+]_1 / \sqrt{3} - [H^+]_2^2 / [H^+]_1 \text{ и } K_{a3} = (\sqrt{3} - 1) [H^+]_3.$$

Надежность полученных констант ионизации проверяли по расхождению текущих значений A_2 , рассчитанных по формулам (8) и (9):

$$[A_2^{-4}] = \{ [H^+] + 2 \cdot c \cdot x - K_w / [H^+] \} / \{ 4 + 9 \cdot [H^+] / K_{a3} + 6 \cdot [H^+]^2 / K_{a3}^2 + 3 [H^+]^3 / K_{a2} \cdot K_{a3}^2 \}; \quad (8)$$

$$[A_2^{-4}] = c / \{ 2 + 6 [H^+] / K_{a3} + 6 [H^+]^2 / K_{a3}^2 + 6 [H^+]^3 / K_{a2} K_{a3}^2 + 18 [H^+]^4 / K_{a2}^2 K_{a3}^2 \}. \quad (9)$$

Рис. 5. Обработка кривых титрования яблочной кислоты по данным рисунка 2.

Крестиками отмечены точки при $Y = 1, 2$ и 3 , в которых находили значения pH, необходимые для расчета соответствующих значений констант ионизации

Величины констант ионизации, рассчитанные для двух моделей (табл. 1, 2), незначительно увеличиваются с ростом концентрации яблочной кислоты, несмотря на постоянство ионной силы раствора, что показывает более сложный характер механизма образования как внутримолекулярных водородных связей, так и межмолекулярных, чем просто ионизация. Можно предположить, что идет растяжение ковалентных водородных связей без разрыва за счет перераспределения внутренней энергии системы между ее составляющими.

Таблица 2 – Зависимость “констант” ионизации яблочной кислоты от её исходной концентрации (расчет на димерную форму)

$c \cdot 10^3$, моль/дм ³	$K_{a2} \cdot 10^4$, моль/дм ³	$K_{a3} \cdot 10^5$, моль/дм ³
0,549	5,76 (9,97)	3,845 (2,22)
0,901	5,92 (10,25)	4,95 (2,86)
1,792	7,81(13,53)	6,79 (3,92)
Примечание – в скобках приведены величины: $K_{a2} \cdot 10^3 \cdot \sqrt{3}$ и $K_{a2} \cdot 10^3 / \sqrt{3}$, которые близки к константам диссоциации, рассчитанным по модели 1		

Уменьшение величин констант ионизации с разбавлением (диссоциация протона затруднена) обусловлено упругостью связей, возрастающей с растяжением, то есть ионы водорода не отрываются от исходных молекул, а обмениваются энергией с другими протонами (это могут быть и протоны воды). Если представить эти связи условными силовыми линиями, то в концентрированных растворах их форма приближается к шарообразной, а в более разбавленной – к линейной. Так как количество силовых линий одинаково, то при растяжении они начинают отталкиваться друг от друга.

Анализ кривых распределения различных форм яблочной кислоты, рассчитанных с помощью уравнений (8) и (9) и выражений для констант ступенчатой ионизации (рис. 6), показал, что концентрация частицы H_2A_2 мало меняется при оттитровывании первых двух протонов и даже увеличи-

вается в разбавленных растворах. Это наблюдение подчеркивает, что протоны, находящиеся в кольце из карбоксильных групп, титруются значительно труднее концевых, так как в процессе титрования происходит усиление их связи с атомами кислорода.

Рис. 6. Кривые изменения распределения различных форм яблочной кислоты в процессе титрования

Концентрация частиц выражена в долях от концентрации димерной формы ($c/2$). Концентрация яблочной кислоты слева направо $c \cdot 10^3$, моль/дм³: 0,549; 0,901 и 1,792 соответственно.

Аналогичным образом проводили изучение основных органических кислот вина и рассчитывали константы ионизации (табл. 3).

Таблица 3 – Константы диссоциации основных кислот вина, моль/дм³.

Расчет на димерные формы

Кислота	Обозначение	$c \cdot 10^3$ моль/дм ³	$K_{a1} \cdot 10^5$ (1)	$K_{a2} \cdot 10^5$ (2)	$K_{a3} \cdot 10^5$ (3)	$K_{a4} \cdot 10^5$ (4)	$K_{a5} \cdot 10^5$ (5)	$K_{a6} \cdot 10^5$ (6)
Винная	ВК	0,538	465	155	18,1	6,033		
Винная	ВК	0,890	480	160	19,6	6,533		
Винная	ВК	1,77	486	162	23,5	7,833		
Яблочн.	ЯБК	0,549	173	57,6	3,85	1,282		
Яблочная	ЯБК	0,901	178	59,2	4,95	1,65		
Яблочная	ЯБК	1,79	234	78,1	6,79	2,263		
Лимонная	ЛК	0,603	172	12,3	6,94	1,20	0,681	0,049
Муравьиная	МУК	1,83	61,5	15,4				
Молочная	МОК	1,57	41,3	10,3				
Янтарная	ЯНК	0,447	4,71	1,57	0,421	0,14		
Янтарная	ЯНК	0,714	7,74	2,58	0,753	0,251		
Янтарная	ЯНК	1,12	10,3	3,42	0,884	0,295		
Уксусная	УК	2,100	6,02	1,51				

В результате проведенных экспериментов установлено, что последовательные константы ионизации увеличиваются в ряду:

$ВК(1) > ВК(2) \sim ЯБ(1) \sim ЛК(1) > ЯБК(2) \sim МУК(1) \geq МОК(1) > ВК(3) > МУК(2) \geq ЛК(2) > МОК(2) > ЯНК(1) > УК(1) > ЯБК(3) \sim ЛК(3) \sim ВК(4) > ЯНК(2) \geq ЯБК(4) \geq УК(2) > ЛК(4) > ЛК(5) > ЯНК(3) > ЯНК(4) > ЛК(6)$.

Анализ изучения поведения яблочной и других кислот вина в разбавленных водных растворах в интервале концентраций винной кислоты в ячейке $(1-5) \cdot 10^4$ моль/дм³ показал, что при добавке соизмеримых концентраций яблочной кислоты относительная концентрация ионов водорода, поставляемых в раствор винной, яблочной и другими кислотами вина (за вычетом ионов водорода, поставляемых за счет диссоциации воды), отнесенная к моль-эквивалентной концентрации этих кислот, до начала процесса

электрохимического титрования связана с долей солевой формы органических кислот в вине [22, 23].

Также установлено, что при условии содержания в пробе винной кислоты выше остальных изученных кислот, солевую часть можно определить, прежде всего, по наличию винной кислоты, так как влияние остальных кислот в данной точке пренебрежимо мало. Таким образом, в результате математической обработки кривых титрования вин и модельных растворов изученных кислот обоснован и предложен метод определения общей кислотности и ее титруемой части [22].

Выводы. Проведено экспериментальное изучение поведения яблочной кислоты в разбавленных водных растворах в присутствии сильных электролитов в процессе непрерывного титрования. Сравнением двух математических моделей, примененных для интерпретации полученных данных, показано, что яблочная кислота титруется как четырехосновная, и её молекулярная и анионные формы находятся в водных растворах в устойчивой димерной форме.

Построены кривые распределения предполагаемых молекулярных и ионных форм яблочной кислоты, образующихся в ходе титрования, и обсуждена природа водородных и межмолекулярных связей. Выявлено влияние яблочной кислоты на вид кривых титрования вин. Полученные результаты использованы в развитии методов титриметрии для оценки качества вин.

Литература

1. Amann R. Wie die Sauerung sensorisch ankommt // Bad. Winzer. 2010. № 9. P. 15-17.
2. Kucerova R., Cepicka J. Maloacid fermentation in the course of wine formation // Czech J. Food Sc. 1998. Vol. 16, № 1 P. 15-18.
3. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines // Trends in Food Science and Technology. 2012. Vol. 28 (1). P. 52-59.

4. De Angeli A., Baetz U., Francisco R. et al. The vacuolar channel VvALMT9 mediates malate and tartrate accumulation in berries of *Vitis vinifera* // *Planta*. 2013. № 238 (2). P. 283–291.
5. Damberger V., Bandion F. Zur Beurteilung des Milchsäuregehaltes von Wein im Hinblick auf die Apfelsäurekonzentration des Ausgangsmostes von Wein im Hinblick auf die Apfelsäurekonzentration des Ausgangsmostes // *Mitt. Klosterneuburg Rebe Wein Obstbau Fruchteverwertung*. 1999. Vol. 49, № 4. P. 133–137.
6. Галкина Г.И. Влияние pH сусла и температуры брожения на биосинтез молочной кислоты винными дрожжами и содержание ее в винах; исследование в связи с порчей вин при хранении // *Пищевая и перерабатывающая промышленность*. 2003. № 4. С. 1507.
7. O. Tita. M. Bulancea, D. Pavelescu et al. The role of the organic acids in the evolution of the wine // *CHISA 2006 – 17 th Int. Congr. Chem. Proc. Engineering*. 2006. Vol. 5. P. 27–31.
8. C. Danilewicz John. Role of Tartaric and Malic Acids in Wine Oxidation // *J. Agric. Food Chem*. 2014. Vol. 62 (22). P. 5149–5155.
9. Chidi B.S. F.F. Bauer, D. Rossouw. Organic Acid Metabolism and the Impact of Fermentation Practices on Wine Acidity: A Review // *S. Afr. J. Enol. Vitic*. 2018. Vol. 39, № 2. P. 315–329.
10. Состав органических кислот в виноматериалах, выработанных из новых сортов винограда селекции института «Магарач» / А.С. Макаров [и др.] // *Магарач. Виноградарство и виноделие*. 2007. № 1. С. 23–24.
11. Даудова Т.И., Власова О.К. Состав и содержание органических кислот в соке и виноматериалах из винограда, выращенного в северо-западной зоне Дагестана // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2018. № 1 (361). С. 28–31.
12. Остроухова Е.В., Пескова И.В., Погорелов Д.Ю. Профиль органических кислот винограда белых сортов, произрастающих в Крыму [Электронный ресурс] // *Плодоводство и виноградарство Юга России*. 2019. № 56(2). С. 122–132. URL: <http://journalkubansad.ru/pdf/19/02/11.pdf>. DOI: 10.30679/2219-5335-2019-2-56-122-132 (дата обращения: 20.10.2020).
13. Анализ кривых потенциометрического титрования сусел и вин, полученных из разных сортов винограда / О.Н. Шелудько [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2013. № 2–3 С. 103–107.
14. Kučerová J., Široky J. Study of changes organic acids in red wines during malolactic fermentation // *Acta Univ. Agric. Silv. Mendel. Brun*. 2014. № 59(5). Vol. 145–150.
15. Методология идентификации подлинности вин / О.Н. Шелудько [и др.]. Симферополь: ДИАЙПИ., 2017. С. 21–40.
16. Графический образ высококачественных вин / О.Н. Шелудько [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22, № 3. С. 315–326.
17. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К. Исследование протолитического равновесия в водных растворах винной кислоты с целью оценки ее влияния на качество вин // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2016. № 1 (349). С. 10–14.
18. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К. Математические модели описания протолитических равновесий в водных растворах винной кислоты в присутствии сильных электролитов // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2016. № 1 (349). С. 103–106.
19. Оперативная оценка качества вин и виноматериалов путем автоматического потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания /

О.Н. Шелудько [и др.] // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2011. Т. 319. № 1. С. 100-103.

20. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания / О.Н. Шелудько [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т.74, № 10. С. 18.

21. Механизм диссоциации щавелевой кислоты и ее гомологов в водных растворах сильных электролитов / О.Н. Шелудько [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2013. № 3 (175). С. 43-49.

22. Протолитические равновесия в водных растворах при образовании объемных бициклов янтарной кислоты / О.Н. Шелудько [и др.] // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2013. № 2-3. С. 41-44.

23. О поведении гомологов янтарной кислоты и их солей в водных растворах / О.Н. Шелудько [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2012. № 2. С. 57-60.

References

1. Amann R. Wie die Sauerung sensorisch ankommt // Bad. Winzer. 2010. № 9. P. 15-17.

2. Kucerova R., Cepicka J. Maloacid fermentation in the course of wine formation // Czech J. Food Sc. 1998. Vol. 16, № 1 P. 15-18.

3. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines // Trends in Food Science and Technology. 2012. Vol. 28 (1). P. 52-59.

4. De Angeli A., Baetz U., Francisco R. et al. The vacuolar channel VvALMT9 mediates malate and tartrate accumulation in berries of Vitis vi-nifera // Planta. 2013. № 238 (2). P. 283–291.

5. Damberger V., Bandion F. Zur Beurteilung des Milchsäuregehaltes von Wein im Hinblick auf die Apfelsäurekonzentration des Ausgangsmostes von Wein im Hinblick auf die Apfelsäurekonzentration des Ausgangsmostes // Mitt. Klosterneuburg Rebe Wein Obstbau Fruchtverwertung. 1999. Vol. 49, № 4. P. 133-137.

6. Galkina G.I. Vliyanie pH susla i temperatury brozheniya na biosintez molochnoj kisloty vinnymi drozhzhami i sodержanie ee v vinah; issledovanie v svyazi s porchej vin pri hranenii // Pishchevaya i pererabatyvayushchaya promyshlennost'. 2003. № 4. S. 1507.

7. O. Tita. M. Bulancea, D. Pavelescu et al. The role of the organic acids in the evolution of the wine // CHISA 2006 – 17 th Int. Congr. Chem. Proc. Engineering. 2006. Vol. 5. P. 27–31.

8. C. Danilewicz John. Role of Tartaric and Malic Acids in Wine Ox- idation // J. Agric. Food Chem. 2014. Vol. 62 (22). P. 5149–5155.

9. Chidi B.S. F.F. Bauer, D. Rossouw. Organic Acid Metabolism and the Impact of Fermentation Practices on Wine Acidity: A Review // S. Afr. J. Enol. Vitic. 2018. Vol. 39, № 2. P. 315–329.

10. Sostav organicheskikh kislot v vinomaterialah, vyrabotannyh iz novyh sortov vinograda selekcii instituta «Magarach» / A.S. Makarov [i dr.] // Magarach. Vinogradarstvo i vinodelie. 2007. № 1. S. 23-24.

11. Daudova T.I., Vlasova O.K. Sostav i sodержanie organicheskikh kislot v soke i vinomaterialah iz vinograda, vyrashchennogo v severo-zapadnoj zone Dagestana // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2018. № 1 (361). S. 28-31.

12. Ostrouhova E.V., Peskova I.V., Pogorelov D.Yu. Profil' organicheskikh kislot vinograda belykh sortov, proizrastayushchih v Krymu [Elektronnyj resurs] // Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii. 2019. № 56(2). S. 122-132. URL: <http://journalkubansad.ru/pdf/19/02/11.pdf>. DOI: 10.30679/2219-5335-2019-2-56-122-132 (data obrashcheniya: 20.10.2020).
13. Analiz krivyyh potenciometricheskogo titrovaniya susel i vin, poluchennykh iz raznykh sortov vinograda / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2013. № 2-3 S. 103-107.
14. Kučerová J., Šíroky J. Study of changes organic acids in red wines during malolactic fermentation // Acta Univ. Agric. Silvic. Mendel. Brun. 2014. № 59(5). Vol. 145–150.
15. Metodologiya identifikacii podlinnosti vin / O.N. Shelud'ko [i dr.]. Simferopol': DIAJPI., 2017. S. 21-40.
16. Graficheskij obraz vysokokachestvennykh vin / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Analitika i kontrol'. 2018. T. 22, № 3. S. 315-326.
17. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K. Issledovanie protoliticheskogo ravnovesiya v vodnykh rastvorah vinnoj kisloty s cel'yu ocenki ee vliyaniya na kachestvo vin // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2016. № 1 (349). S. 10-14.
18. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K. Matematicheskie modeli opisa-niya protoliticheskikh ravnoesij v vodnykh rastvorah vinnoj kisloty v prisutstvii sil'nykh elektrolitov // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2016. № 1 (349). S. 103-106.
19. Operativnaya ocenka kachestva vin i vinomaterialov putem avtomaticheskogo potenciometricheskogo titrovaniya s kulonometricheskoy generaciej osnovaniya / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2011. T. 319. № 1. S. 100-103.
20. Avtomatizaciya izmereniya koncentracii kislot s ispol'zovaniem elektrohimicheskogo generirovannogo osnovaniya / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2008. T.74, № 10. S. 18.
21. Mekhanizm dissociacii shchavelevoj kisloty i ee gomologov v vodnykh rastvorah sil'nykh elektrolitov / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Seriya: Estestvennye nauki. 2013. № 3 (175). S. 43-49.
22. Protoliticheskie ravnoesiya v vodnykh rastvorah pri obrazovanii ob'emnykh biciklov yantarnoj kisloty / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2013. № 2-3. S. 41-44.
23. O povedenii gomologov yantarnoj kisloty i ih solej v vodnykh rastvorah / O.N. Shelud'ko [i dr.] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Seriya: Estestvennye nauki. 2012. № 2. S. 57-60.