

Графический образ высококачественных вин

О.Н. Шелудько^{1,2}, *Н.К. Стрижов², Т.И. Гугучкина¹, Т.В. Гузик²

¹Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, Российская Федерация, 350901, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39

²Кубанский государственный технологический университет, Российская Федерация, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2

*Адрес для переписки: Стрижов Николай Константинович, E-mail: nikolai.strizhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21 июля 2017 г., после доработки – 6 июля 2018 г.

Объектами исследований были образцы высококачественных вин различных типов, выращенных предприятиями Краснодарского края, Ростовской области и зарубежными производителями из разных сортов винограда. Применяли метод автоматического титрования кислот в винах путем кулонометрической генерации основания с записью результатов потенциометрической индикации на компьютере. Оценку влияния сорта винограда и продолжительности хранения столового сухого вина на вид кривых титрования проводили на 77 технических сортах и клонах винограда (44 красных и 33 белых), районированных в Анапско-Таманской зоне Краснодарского Края в период с 2001 по 2016 гг. Виноград изучаемых сортов перерабатывали в условиях микровиноделия по двум схемам. Столовые красные сухие вина получали брожением на мезге. Столовые белые сухие вина получали по технологии высококачественных малоокисленных вин. Проведены экспериментальные исследования, подтверждающие индивидуальность кривой потенциометрического титрования и спектров поглощения проб вина конкретного наименования. Показана принципиальная возможность по координатам кривой титрования пробы вина устанавливать связь с сортом винограда и подлинностью производства вин с защищенными географическими указанием и наименованием места происхождения. Для подтверждения подлинности винодельческой продукции предложено сравнивать матрицу данных с координатами, описывающими среднюю кривую титрования конкретной винодельческой продукции, полученную производителем, с аналогичной матрицей, полученной контролирующей стороной, в условиях воспроизводимости. При близости вида кривых титрования проб вин, полученных из красных сортов винограда, предложено дополнительно прилагать матрицу данных, описывающих спектр поглощения в видимой области.

Ключевые слова: органические кислоты, подлинность вин, кривые потенциометрического титрования, спектральные характеристики.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 3, pp. 315-326

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.003

Graphic image of high quality wines

O.N. Shelud`ko^{1,2}, *N.K. Strizhov², T.I. Guguchkina¹, T.V. Guzik²

¹Northern-Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Winemaking, Russian Federation, 350901, Krasnodar, 40th Anniversary of the Victory st., 39

²Kuban State Technological University, Russian Federation, 350072, Krasnodar, Moscow st., 2

*Corresponding author: Nikolai K. Strizhov, E-mail: nikolai.strizhov@yandex.ru

Submitted 21 July 2017, received in revised form 06 July 2018

The objects of the research were samples of high quality wines of various types produced by the enterprises of the Krasnodar Territory, the Rostov Region and foreign producers of different grape varieties. The method of automatic titration of acids in wines was applied by coulometric generation of the base with the recording of the results of potentiometric indication on the computer. The influence of the grape variety and the duration of aging of table wine on the appearance of the titration curves was carried out using 77 technical grades and clones of grapes (44 red grapes and 33 white grapes) from the Anapsko-Tamanskaya zone of the Krasnodar Territory from 2001 to 2016. Grapes of the studied varieties were processed under the

micro nodulation conditions according to two schemes. Dry table red wines were obtained by fermentation on the mash. Dry table white wines were produced using the high quality low-oxidized wines. The experimental studies confirming the individuality of the titration curves and the absorption spectra of wine samples for specific brands have been carried out. The principal possibility was shown of using the coordinates of the titration curve of a wine sample for establishing a relationship with the grape variety and the authenticity of the production of wines with the protected geographical indication and appellation of origin. To confirm the authenticity of the wine products, it was suggested to compare the data matrix with the coordinates describing the average titration curve of a specific wine product obtained by the manufacturer with a similar matrix obtained by the controlling party under the reproducibility conditions. When the appearance of the titration curves of red wines obtained from different grape varieties was identical, it was suggested to additionally apply a matrix of data describing the absorption spectrum in the visible region.

Key words: organic acids, authenticity of wines, potentiometric titration curves, spectral characteristics.

Введение

Основными приоритетами в мировом развитии винодельческой промышленности в настоящее время, включая науку о вине, являются рост производства и научное обеспечение производства высококачественных вин. Тенденция, основанная на стремлении увеличить объемы производства вин высшей категории качества, характеризующихся стабильно высокими органолептическими показателями, обусловлена многими факторами: конкурентоспособность и престиж страны на мировом рынке, экономический эффект за счет реализации таких вин по более высоким ценам, повышение степени доверия потребителя к производителю винопродукции.

В России Федеральным законом от 31 декабря 2014 г. N 490-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции» и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» введена новая классификация вин, которая во многом аналогична классификации вин в странах Франции, Италии, Португалии и предусматривает производство вин, индивидуальность и качество которых обусловлены сортовыми, природно-климатическими, агротехническими и технологическими факторами. К данным винам предъявляют более строгие требования, как к показателям качества готовой продукции, так и к элементам агротехники выращивания винограда и технологии переработки.

Вместе с тем, действующая система контроля винодельческой продукции в Российской Федерации акцентирована, в первую очередь, на обеспечении ее безопасности и по физико-химическим показателям, характеризующим ее качество, далеко не всегда позволяет установить подлинность продукции и обеспечить защиту наименований от возможной фальсификации. Следовательно, для контроля вин по сортовому и географическому признаку необходимо разрабатывать подходы, учитывающие критерии, качественно и количественно определяемые генотипическими особенностями виноградно-го растения, факторами местности произрастания

винограда, почвенно-климатическими условиями и процессами, протекающими в ходе получения готовой продукции. Таким образом, идентификация высококачественных вин требует устойчивых математически выраженных закономерностей, учитывающих влияние природных и антропогенных факторов.

Критериями подлинности вин высшей категории качества в различных странах зачастую служат различные макро- и микроэлементы; наиболее часто определяются Al, Ba, B, Ca, Co, Cs, Li, Mg, Mn, Pb, Rb, Sr, Si, и Pb [1]. Большинство этих элементов, по мнению авторов статей, легко мигрируют из почвы в лозу, влияют на сахаронакопление, увеличение содержания фенольных веществ, органических и аминокислот в виноградной ягоде [2]. Российскими учеными разработаны методы по оценке качества вин и предложены элементы-маркеры, позволяющие установить сорт винограда и географический объект производства в условиях Краснодарского края [3-6]. Авторы работы [7] предложили в качестве критериев для идентификации продуктов виноградно-го происхождения профили органических кислот (качественный и количественный состав). В работе [8] были исследованы химический состав и физико-химические свойства белых и красных десертных вин из разных природно-климатических зон. В работе [9] представлены результаты изучения некоторых компонентов кислотно-анионного состава виноградных вин разных стран. Исследование макро- и микроэлементного состава не всегда позволяет идентифицировать винодельческую продукцию, так как минеральный состав меняется в зависимости от технологии производства [10], и требует дополнительных исследований, таких как установление региональной принадлежности вин на основании соотношения изотопов стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в сравнении с изотопными соотношениями свинца ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) [11, 12] и бора [13, 14], определение фенольных соединений [15] и др.

Наряду с подходами по идентификации качества вин, основанными на определении ряда основных элементов-маркеров и расчете критериальных соотношений, существует принципиально другой метод контроля подлинности – распознавание вин как «образа» или «отпечатков пальцев», отражаю-

щих качественный и количественный состав органических кислот, фенольных соединений, ароматобразующих компонентов, аминокислот и других соединений путем сравнения ИК-спектров, хроматографических или электрофоретических профилей и др. [16-18].

Описанные приемы распознавания вин реализуются с помощью таких современных методов как: атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия изотопных отношений, газовая и жидкостная хроматография, электрофорез. Однако, несмотря на большое количество исследований, направленных на разработку методов идентификации винодельческой продукции с выделением наиболее информативных и важных показателей качества, в настоящее время нет однозначного решения данной проблемы. Следует отметить, что Международная организация винограда и вина для оценки качества вин рекомендует целый комплекс показателей (рН, общую кислотность, летучую кислотность, индивидуальные винную и лимонную кислоты, отношение Блареза, число Готье, отношение Росса, показатель Фонзе-Диакона и другие расчетные показатели [19]. Эти методы основаны на прямом или косвенном определении кислотности, в том числе свободных и связанных органических кислот и их соотношении. Что доказывает значимость кислот вина в создании системы контроля качества винодельческой продукции. Поэтому проблема аналитического контроля качества и защиты производителя вин от недобросовестных конкурентов с применением простых и экономически эффективных методов анализа интегрального состава кислот является актуальной.

Целью настоящей работы является разработка оперативного и информативного способа оценки подлинности вин высшей категории качества, позволяющего производителю качественной продукции с высокой достоверностью защитить свою продукцию от недобросовестных конкурентов, путем приложения к сопроводительной документации на продукцию матрицы данных, описывающей графический образ вина (в виде кривой титрования кислых форм кислот, содержащихся в вине). Для реализации способа необходимо сравнить координаты кривых потенциометрического титрования проб вин, кулонометрически генерированным основанием (сопоставлением матриц данных с координатами кривых потенциометрического титрования), полученных производителем и контролирующей организацией в одинаковых условиях. Обе матрицы должны иметь одинаковый размер.

Материалы и методы исследований

Объектами исследований были образцы вин разных типов, произведенные предприятиями Крас-

нодарского края, Ростовской области и зарубежными производителями из различных сортов винограда.

Для исследований винодельческой продукции применяли авторскую методику автоматического титрования кислот в винах и других жидких средах путем кулонометрической генерации основания с записью результатов потенциометрической индикации на компьютере, опубликованную в наших работах [20-21], (далее кривая потенциометрического титрования). Образец анализировали два раза в условиях повторяемости.

Влияние сорта винограда и продолжительности хранения столового вина на вид кривых потенциометрического титрования кислой части кислот, содержащихся в винах, изучали на 77 технических сортах и клонах винограда (из них 44 красных и 33 белых), районированных в Анапско-Таманской зоне Краснодарского края, в период с 2001 по 2016 гг. Виноград изучаемых сортов перерабатывали в условиях микровиноделия по двум схемам. Столовые красные сухие вина получали брожением на мезге. Столовые белые сухие вина получали по технологии высококачественных малоокисленных вин. Для исключения влияния технологических факторов на результаты исследований применяли идентичные режимы переработки винограда и вспомогательные материалы (чистые культуры дрожжей). Хранение вин проводили в стеклянных бутылках объемом 0.75 дм³ в условиях, исключающих порчу вина.

Для регистрации оптических спектров поглощения подготовку изученных образцов винопродукции проводили с применением методик [22, 23] со следующими изменениями. 1.00 ± 0.005 см³ пробы вина, помещали в мерную колбу объемом 25 см³ и доводили объем колбы до метки 60 % раствором спирта (подкисленного соляной кислотой до рН 1-2). Раствор тщательно перемешивали, центрифугировали в течение 15 минут при 1500 об/мин и затем определяли оптическую плотность (*D*) раствора при длине волны λ = 530 нм в кювете толщиной 10 мм [23], относительно дистиллированной воды. Регистрировали спектр поглощения раствора в интервале длин волн от 380 до 750 нм через 5 нм. Все измерения проводили в условиях повторяемости с оценкой приемлемости результата.

Результаты и обсуждение

Анализ кривых потенциометрического титрования проб вин, приготовленных из разных сортов винограда по технологиям, исключающим различное влияние на состав и качество продукции, показал, что кривые потенциометрического титрования изученных вин отличаются между собой по начальному и конечному значению рН, по времени титрования (рис. 1а) и тангенсу угла наклона касательной, проведенной через точку эквивалентности. На рис. 1 приведены кривые титрования контрольных образцов, полученных из основных технических сортов винограда, выращенных в конкретных зонах,

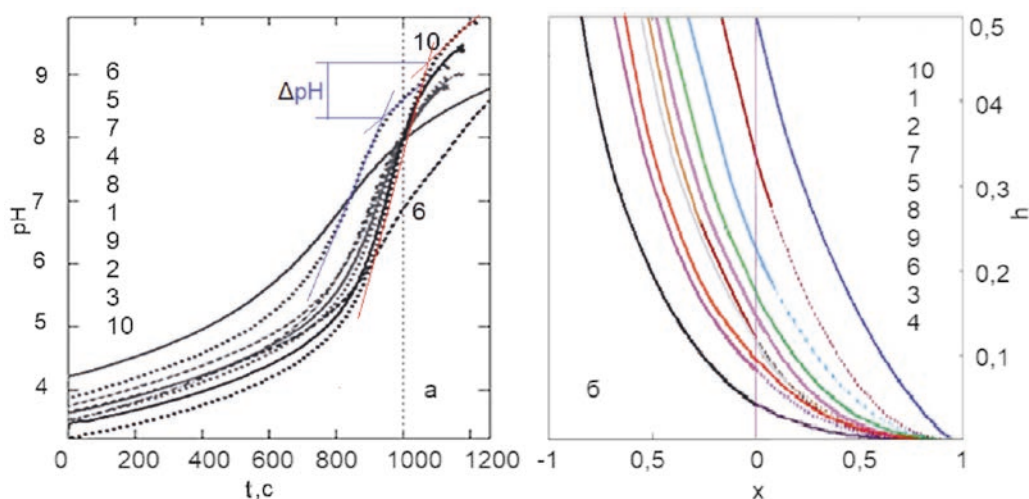


Рис. 1. Кривые титрования столовых сухих вин в координатах $pH - t$ (а) и их образы в безразмерных координатах $h - x$ (б). Сорт винограда: 1 – Красностоп АЗОС, 2 – Каберне-Совиньон, 3 – Литдар, 4 – Гранатовый, 5 – Каберне АЗОС, 6 – Сацимлер, 7 – Достойный, 8 – Анапский ранний, 9 – Алиготе, 10 – раствор винной кислоты

Fig. 1. Titration curves of dry table wines in the coordinates of $pH - t$ (a) and their images in dimensionless coordinates $h - x$ (b). Variety of grapes: 1 – Krasnostop AZOS, 2 – Cabernet Sauvignon, 3 – Litdar, 4 – Pomegranate, 5 – Cabernet AZOS, 6 – Sacimler, 7 – Decent, 8 – Anapa early, 9 – Aligote, 10 – Tartaric acid solution

с соблюдением одинаковых агротехнических условий на протяжении 3-5 лет. Вывод о различии кривых потенциометрического титрования сделан на основании многолетних исследований 77 сортов винограда и следует из теории вероятности. Как показано в работах [24–27], на основании анализа полученных кривых потенциометрического титрования по точке конца титрования достоверно можно определить концентрацию суммы титруемых кислот (относительное стандартное отклонение $OSO = \pm 0.2 \%$), по начальному участку (показано на рис. 1б) косвенно рассчитать долю солевой, нетитруемой части кислот ($OSO = \pm 7 \%$). Кроме того, тангенс угла наклона касательной к кривой потенциометрического титрования в точке эквивалентности незначительно отличается у вин высокого качества и имеет в 1.5-2 раза меньшее значение, чем аналогичный тангенс угла наклона на кривых потенциометрического титрования как модельных смесей, так и вин сомнительного качества (рис. 1а). Этот критерий, связанный, по нашему представлению, с титрованием протонов титруемых кислот, которые адсорбированы фенольными веществами, аминокислотами, красящими компонентами, сахарами и мицеллярными структурами, очень важен для оценки качества винодельческой продукции, так как позволяет определить долю подлинного вина в винных напитках. Чем больше значение принимает величина тангенса угла наклона касательной, проведенной через точку эквивалентности, тем меньше доля подлинного вина в анализируемой пробе. pH выхода кривой потенциометрического титрования пробы вина на пологий участок после завершения скачка титрования наступает при более низких значениях pH для качественных вин по сравнению с модельными растворами (для примера, на рис. 1

показаны касательные к кривым титрования винной кислоты и пробы вина, приготовленного из винограда сорта Сацимлер, проведенные через точку эквивалентности и к верхней части кривой титрования). По данному критерию в работе [27] предложено оценивать суммарное содержание аминокислот в анализируемой пробе вина.

Описанные признаки видны из сравнения кривых потенциометрического титрования проб различных вин друг с другом и с кривой потенциометрического титрования винной кислоты (рис. 1). Рис. 1 выполнен в двух видах координат: с размерными величинами ($pH - t$) и безразмерными ($h - x$), где $x = t/t_0$; t , с – текущее время титрования (время электролиза); t_0 , с – время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности (до $pH = 7$ согласно ГОСТ 32114-2013); h – относительная текущая концентрация (активность) ионов водорода, определяемая по формуле: $h = 10^{-pH}/c$; c , моль-экв/дм³ – концентрация титруемой части кислот в ячейке, определяемая по формуле: $c = i \cdot t_0 / F \cdot (V + v)$; i , А – ток электролиза, $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея; V , см³ – объем раствора KCl в ячейке; v , см³ – объем анализируемой пробы.

Безразмерные координаты являются по определению критериями подобия [28] и согласно теоремам подобия [28, с. 519], если они имеют одинаковые значения, то физические процессы подобны и могут быть представлены в виде функциональной связи между ними, а сравнимые процессы (в данном случае потенциометрическое титрование) качественно одинаковыми, а их критерии численно одинаковыми. Из рис. 1б видно, что кривые 1-10 не совпадают вплоть до достижения значения условия $x = 0$, т.е. в точке эквивалентности. Следовательно, кривые потенциометрического титрования

не подобны и зависят от сорта и места произрастания винограда, из которого приготовлено вино. Действительно, из зависимостей, приведенных на рис. 1а, видно, что они также не совпадают друг с другом. В качестве математической модели можно положить, что $pH(t) = \sum \varphi_i(t) \cdot c_i + \sum \varphi_j(t) \cdot c_j + \sum \varphi_k(t) \cdot c_k + \dots$. В данной функции c_i, c_j, c_k – концентрации в пробе отдельных органических кислот, аминокислот, красящих и фенольных веществ соответственно: $\varphi_i(t), \varphi_j(t), \varphi_k(t)$ – функции, определяющие кислотно-основные взаимодействия отдельных, выше перечисленных компонентов. С математической точки зрения, если концентрации отдельных компонентов (c_i, c_j, c_k) в двух пробах равны при прочих одинаковых условиях эксперимента, то функции $\varphi_i(t), \varphi_j(t), \varphi_k(t)$ находятся в однозначном соответствии друг с другом при каждом одинаковом значении t , и кривые титрования будут совпадать друг с другом в пределах относительной погрешности (δ). Математически это записывается так, если $pH_1(t) = pH_2(t)$, то: $\sum \varphi_{1i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{1j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{1k}(t) \cdot c_k + \dots = \sum \varphi_{2i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{2j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{2k}(t) \cdot c_k + \dots$, следовательно, в каждой точке t , должно соблюдаться условие (1):

$$\frac{pH_1(t)}{pH_2(t)} = \frac{\sum \varphi_{1i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{1j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{1k}(t) \cdot c_k + \dots}{\sum \varphi_{2i}(t) \cdot c_i + \sum \varphi_{2j}(t) \cdot c_j + \sum \varphi_{2k}(t) \cdot c_k + \dots} = 1 \pm \delta(t), \quad (1)$$

а при условии, что кривые титрования получены на одинаковом временном интервале и при прочих равных условиях, выражение для всей кривой принимает вид (2):

$$\frac{1}{n} \sum \frac{pH_1(t)}{pH_2(t)} = 1 \pm \frac{1}{n} \sum \delta(t). \quad (2)$$

Здесь: $n = t_{max}$, при условии, что каждое текущее значение t увеличивается на 1 секунду на временном интервале от 0 до t_{max} .

$$\delta(t) = (pH_1(t) - pH_2(t)) / pH_2(t) = \pm 2s.$$

Как установлено нами, функциональные зависимости h от x для каждой кривой на интервале $0 < x < 0.5$ с достаточной точностью ($r^2 = 0,999$) описываются функцией $h = a + b \cdot x + d \cdot x^2$, что позволило нам экстраполяцией данной зависимости найти величину $|x|$ при $h = 0.5$. Как видно из рис. 1б для кривой потенциометрического титрования винной кислоты $h = 0.5$ при $x = 0$. Отдельными опытами установлено, что значение h при $x = 0$ для винной кислоты и её смеси с яблочной в изученном диапазоне концентраций $(0.9 - 1.1) \cdot 10^{-3}$ моль·дм³ в ячейке для титрования ($pH_0 = 3.00 \pm 0.05$ [29]), т.е. при данном разбавлении и постоянной ионной силе диссоциация винной и яблочной кислот происходит практически полно по первой ступени, на основании чего было принято, что значение $x = 1$ пропорционально концентрации титруемой части кислот, а величина $|x|$ – солевой части кислот. Вывод сделан на основе теории буферных растворов. Следовательно, общая концентрация органических кислот в вине, включая солевую часть, в первом приближении

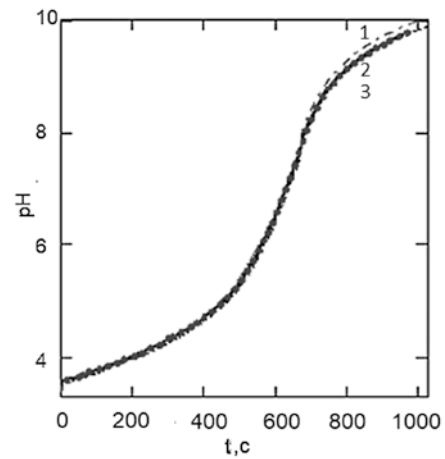


Рис. 2. Кривые титрования вин, приготовленных из сорта винограда Мерло разного года урожая: 1 – 2009 г.; 2 – 2010 г.; 3 – 2011 г.

Fig. 2. Titration curves of wines prepared from the Merlot grape variety of different harvest years: 1 – 2009; 2 – 2010; 3 – 2011

равна: $(1 + |x|) \cdot c$. Этот вывод был подтвержден путем сравнения полученных результатов с результатами анализа методами капиллярного электрофореза и ионного обмена [29,30].

В то же время, при соблюдении одинаковых элементов агротехнических мероприятий и технологических приемов производства вина на примерах потенциометрического титрования проб столовых вин, произведенных в разные годы из одноименных сортов винограда, выращенных на одном опытном участке, установлена аутентичность (подобие) кривых потенциометрического титрования, (рис. 2, 3). Аутентичность кривых титрования устанавливали по уравнению (1). Для этого сравнивали матрицы

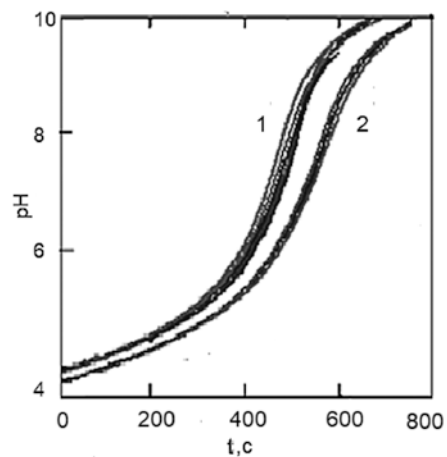


Рис. 3. Кривые титрования вин, приготовленных из разных сортов винограда и года урожая: 1 – Красностоп АЗОС, урожая 2007–2010 гг.; 2 – Каберне АЗОС, урожая 2007–2010 гг.

Fig. 3. Titration curves of wines made from the different varieties of grapes and different harvest years: 1 – Krasnostop AZOS, 2007-2010 harvest; 2 – Cabernet AZOS, 2007-2010 harvest

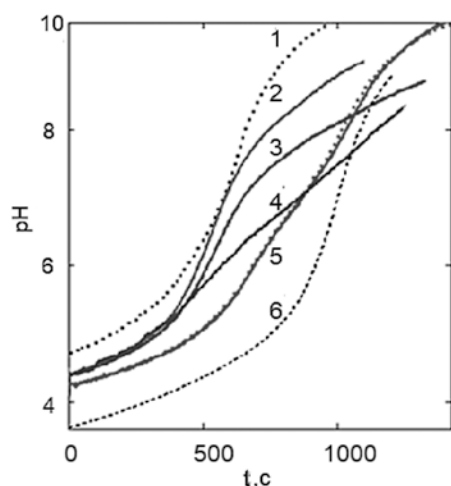


Рис. 4. Кривые титрования вин разных типов: 1 – вино сладкое «Eiswein», Ростовская область; 2 – вино ликерное «Винтаж Портвейн Фанагории 2012», Краснодарский край, Темрюкский район; 3 – вино ликерное «Винтаж Кагор Фанагории 2011», Краснодарский край, Темрюкский район; 4 – винный напиток «Кагор Кантина Азов», Ростовская область; 5 – вино столовое сладкое красное «Кагор», Краснодарский край, Центральная зона; 6 – вино столовое сухое красное «Саперави», Краснодарский край, Анапский район

Fig. 4. Titration curves of different types of wines: 1 – sweet wine “Eiswein”, Rostov region; 2 – wine liqueur “Vintage Port of Phanagoria 2012”, Krasnodar Territory, Temryuk district; 3 – wine liqueur “Vintage Cagor Phanagoria 2011”, Krasnodar Territory, Temryuk district; 4 – wine drink “Kagor Cantina Azov”, Rostov region; 5 – sweet table red wine “Cahors”, Krasnodar Territory, Central Zone; 6 – dry table red wine “Saperavi”, Krasnodar Territory, Anapa district

данных титрования проб вин кулонометрически-генерированным основанием размером $n \cdot m$. Значение функции $r = \frac{1}{n} \sum \frac{pH_1(t)}{pH_2(t)}$ находилось в пределах 1 ± 0.02 .

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа ряда вин, произведенных из высокопродуктивных технических сортов винограда, выращенных в различных подзонах Краснодарского края (табл. 1 и 2), показали, что содержание титруемой части кислот однозначно зависит от сорта винограда и места произрастания и практически не зависит от года производства, продолжительности хранения.

Следует отметить, что кривые потенциометрического титрования высококачественных вин одного типа значительно отличаются в зависимости от производителя (рис. 4).

Представленные выше результаты служат основанием для их применения в целях подтверждения подлинности вин с установлением сорта винограда путем сравнения текущих координат ($pH - t$) кривых титрования проб продукции с результатами титрования, представленными производителем по уравнению (2).

Для дальнейшего определения возможностей получения информации о качестве вина по кривым титрования проводили исследование образцов винодельческой продукции различных типов с нахождением первой и второй производных по формулам (3) и (4):

$$pH' = \Delta pH / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH'_i = pH_{li} - pH_{2i}, \quad (3)$$

$$pH'' = \Delta pH' / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH''_i = pH'_{i-1} - pH'_i. \quad (4)$$

Функция pH'' (3) строится для интервала i от 1 до $N - 1$.

На рис. 5 и 6 приведены кривые потенциометрического титрования и производные от данных кривых проб двух «Портвейнов»: подлинного ликерного вина, приготовленного из винограда сортов Каберне-Совиньон и Саперави по классической технологии – дробным спиртованием и последующей трехлетней выдержкой виноматериалов в дубовых бочках (рис. 5) и фальсифицированной продукции (рис. 6). Как видно, кривые разительно отличаются друг от друга. Кривая потенциометрического титрования пробы ликерного вина (рис. 5, кривая 1) начинается при более высоком pH, имеет растянутый скачок титрования и заканчивается при более низком значении pH. Данный вид кривой показывает, что в отличие от кривой 1 (рис. 6) титрование кислот в пробе ликерного вина начинается при более высоких значениях pH и протекает плавно, вплоть до окончания процесса титрования. Это означает, по нашему мнению, что вино содержит высокую концентрацию фенольных веществ, которые связали часть протонов органических кислот, и их титрование происходит постепенно. Кроме того, окончание титрования при более низком значении pH доказывает, что вино содержит высокое содержание свободных аминокислот, наличие которых привело к повышению буферной емкости

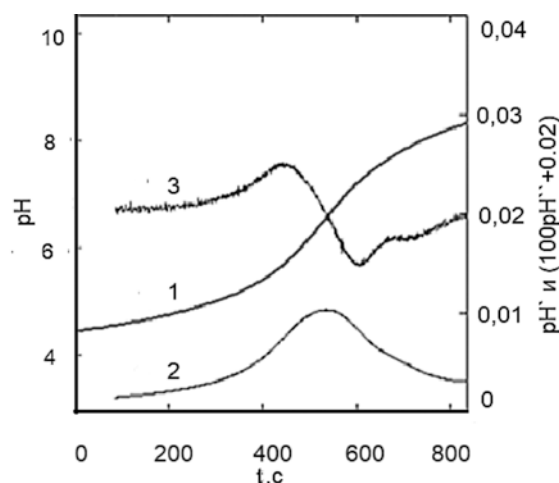


Рис. 5. Кривая титрования пробы вина ликерного «Портвейн» – 1; 2 – первая производная; 3 – вторая производная

Fig. 5. Titration curve of the wine sample of the liqueur “Port wine” – 1; 2 – first derivative; 3 – second derivative

Таблица 1

Двухфакторный эксперимент. Данные результатов титрования проб вин, соответствующих сорту винограда и месту его произрастания и году производства. В матрице приведены времена титрования током 10 мА по методике из [19-20] до точки эквивалентности в секундах

Table 1

Two-factor experiment. The data of the results of titration of wine samples corresponding to the grape variety and the place of its growth and the year of production. The matrix shows the titration times with a current of 10 mA by the method from [19-20] to the equivalence point in seconds

Фактор A(j) Вино (сорт винограда)	Фактор B (i), год производства вина				Среднее арифметическое, y_i	Место произрастания винограда
	2007	2008	2009	2010		
Время титрования до точки эквивалентности, с						
Красные сорта винограда						
Красностоп	603	613	618	623	614.25	Таманская подзона
Гранатовый	1000	1000	1005	1010	1004	Таманская подзона
Достойный	933	933	933	953	938	Таманская подзона
Каберне-Совиньон	617	617	617	627	619.5	Таманская подзона
Каберне АЗОС	673	673	673	673	673	Таманская подзона
Красностоп АЗОС	451	455	464	474	461	Анапская подзона
Каберне АЗОС	852	853	854	858	854.25	Анапская подзона
Литдар	710	710	710	735	716.25	Анапская подзона
Сацимлер	837	837	837	837	837	Анапская подзона
Мерло	531	532	537	541	535.25	Анапская подзона
Белые сорта винограда						
Алиготе	735	738	740	745	739.5	Таманская подзона
Пино блан	700	710	720	730	715	Таманская подзона
Анапский ранний	827	837	842	847	838.25	Анапская подзона
Шардоне	638	643	650	659	647.5	Анапская подзона
Траминер	724	730	737	746	734.25	Анапская подзона
\bar{y} (среднее арифметическое)	722,07	725,4	729,13	737,2	$y = 728.46$	

в слабощелочной среде (рН 7.5-8.5) [27]. Анализ производных показал, что первая производная от кривой титрования пробы ликерного вина имеет синусообразный, растянутый по времени титрования, вид. Это хорошо видно из расстояния между максимумом и минимумом на второй производной (рис. 5, кривые 2, 3).

Вид кривой потенциометрического титрования пробы фальсифицированной продукции «Портвейн 72» (рис. 6, кривая 1) близок по форме к кривой титрования чистых кислот (например, винной). Резкий скачок титрования и высокое значение рН в области конца титрования характеризуют малое разнообразие органических кислот, низкие концентрации

Таблица 2

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа данных таблицы 1. Сравнение расчетного F -параметра (критерий Фишера) с табличным значением. Проверка гипотезы А - влияние сорта и В - влияние года производства вина из винограда одного сорта

Table 2

Results of two-way variance analysis of data in Table 1. Comparison of the calculated F -parameter (Fisher's criterion) with a tabulated value. Testing hypothesis A - the influence of variety and B - the effect of the year of wine production from grapes of one grade

Источник рассеяния (вариации)	SS Сумма сумм Квадратов отклонений	df Степени свободы	MS Средний квадрат (оценка дисперсии)	F (F -расчетное)	F критическое (F -Табличное)	Комментарии на 95 % уровне вероятности
Фактор А	$1.214 \cdot 10^6$	14	$8.668 \cdot 10^4$	4.28	> 1.8	Влияет
Фактор В	$1.906 \cdot 10^3$	3	635.4	0.031	< 2.8	Не влияет
Взаимо-действие А и В	$4.245 \cdot 10^6$	42	$1.011 \cdot 10^5$	4.996	> 1.4	Влияние обусловлено Фактором А
Отклонение внутри группы	$1.214 \cdot 10^6$	60*	$2.023 \cdot 10^4$			
Итого	$6.675 \cdot 10^6$	119	$1.581 \cdot 10^5$			

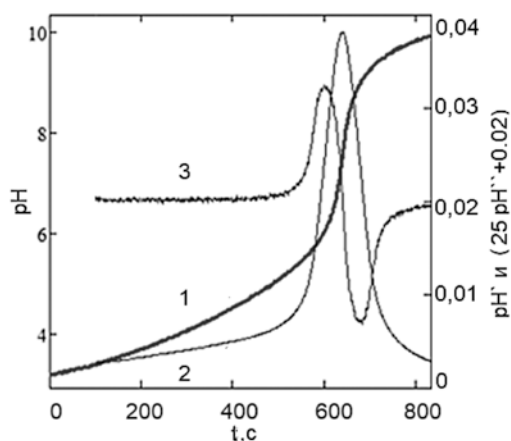


Рис. 6. Кривая титрования пробы фальсифицированной продукции «Портвейн 72» – 1; 2 – первая производная; 3 – вторая производная

Fig. 6. - Titration curve of the sample of adulterated “Port 72” products – 1; 2 – first derivative; 3 – second derivative

фенольных соединений и аминокислот. Также низкое начальное значение pH свидетельствует об отсутствии ассоциатов органических кислот с активными группами других компонентов вина. Первая производная имеет вид узкого пика, расстояние от максимума до минимума на второй производной по времени титрования незначительно (рис. 6, кривые 2, 3). Все это свидетельствует о малом разнообразии органических кислот, фенольных соединений, аминокислот и низком качестве винодельческого продукта или его фальсификации.

Таким образом, по кривой титрования, ее первой и второй производным можно определить тип вина, сорт винограда, из которого приготовлено вино, особенность технологии и место производства, т.е. координаты кривой титрования отображают образ вина конкретного наименования. Из табл.

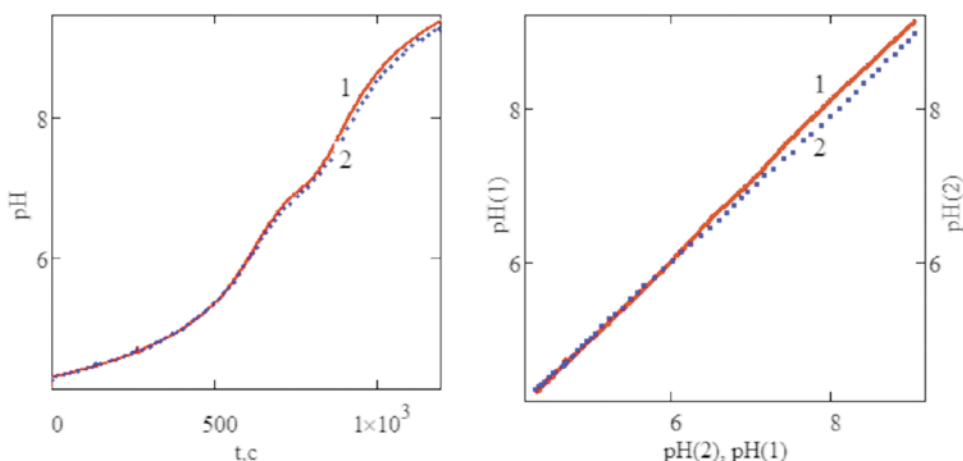


Рис. 7. Кривые титрования столового сухого красного вина «Пино Нуар», полученные в условиях воспроизводимости и корреляция между их результатами $r = 0.9998$: тангенс угла наклона между кривыми pH(1) и pH(2) = 1.013, между кривыми pH(2) и pH(1) = 0.987

Fig. 7. Titration curves of the dry table red wine “Pinot Noir”, obtained under the reproducibility conditions and the correlation between their results $r = 0.9998$: the slope of the angle between the curves pH (1) and pH (2) = 1.013, between the curves pH (2) and pH (1) = 0.987

1 видно, что кривые титрования вин, полученных из одного сорта винограда и одного места выращивания, совпадают на протяжении 4 лет и отличаются для разных мест произрастания. Расчет по формуле (2) показал, что как отношения координат кривых титрования вин конкретного производителя, так координат их производных совпадают с точностью 1 ± 0.002 (число опытов $n = 60$).

Для защиты производителя от возможной фальсификации нами предложено проводить сравнение кривых потенциометрического титрования, полученных производителем (рис. 7, сплошная линия), с кривыми титрования, полученными контролирующей стороной в условиях воспроизводимости (рис. 7, пунктирная линия). Идентичность винопродукции можно устанавливать по коэффициенту корреляции (r) и тангенсу угла наклона между текущими значениями pH_1 и pH_2 , полученными производителем и контролирующей стороной в одинаковых условиях (сила тока i (mA) = const; одинаковый временной интервал; одинаковый объем пробы и т.д.) и построенными в координатах $pH_1 - pH_2$. Оба параметра должны быть близки к 1. В тех случаях, когда вид кривых потенциометрического титрования проб вин, полученных из различных сортов винограда близок (рис. 8а), нами предложено для более детального анализа сопоставить данные спектрофотометрической идентификации (рис. 8б).

Как видно из рисунка 8б, оптические спектры поглощения изученных образцов вин отличаются друг от друга по величине оптической плотности, следовательно, являются важным дополнительным критерием для идентификации вин.

Комбинированное применение результатов потенциометрического титрования проб винодельческой продукции кулонометрически генерированным основанием и анализа оптических спектров для подтверждения аутентичности продукции осу-

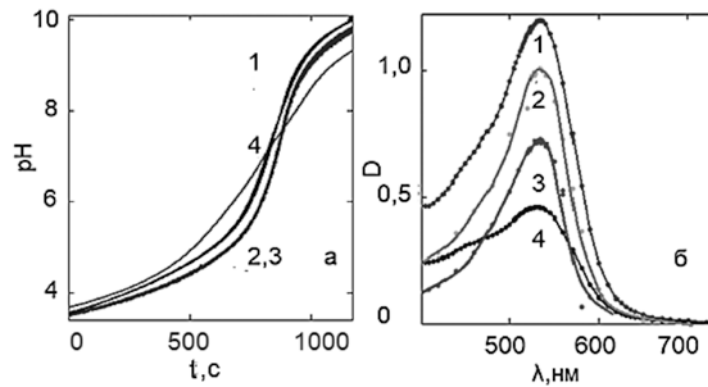


Рис. 8. Кривые титрования (а) и спектры поглощения (б) вин и виноградного сусла из сортов винограда: 1 – Гранатовый; 2 – Каберне-Совиньон; 3 – Мерло; 4 – виноградное сусло из сорта винограда Мерло

Fig. 8. Titration curves (a) and absorption spectra (b) of wines and grape must for different grape varieties: 1 – Pomegranate; 2 – Cabernet Sauvignon; 3 – Merlot; 4 – grape must from Merlot grape variety

ществляли следующим образом. Проводили параллельное потенциметрическое титрование двух проб вина одного наименования, взятых из разных партий продукции, в двух лабораториях в условиях воспроизводимости. После внесения поправок на поляризацию стеклянного электрода [31] и приведения матриц данных к одинаковому размеру проводили их сравнение по формулам (5, 6):

$$r1(t) = \frac{2pH1(t)}{pH1(t)+pH2(t)}; \quad (5)$$

$$r2(t) = \frac{2pH2(t)}{pH(t)+pH1(t)}. \quad (6)$$

Здесь $r1(t)$ и $r2(t)$ – коэффициенты точечной корреляции между двумя кривыми потенциметрического титрования 1 и 2 (отношение текущего значения $pH1(t)$ или $pH2(t)$ к их среднему значению в точке (t)). Если $pH1(t) > pH2(t)$, то $r(t) = 1 + s(t)$, а $r1(t) = 1 - s(t)$. $s(t)$ – среднее арифметическое отклонение отдельного результата (7).

$$s(t) = \left| \frac{pH1(t)-pH2(t)}{pH1(t)+pH2(t)} \right| = r1(t)-1=1-r2(t). \quad (7)$$

Результаты сравнения приведены на рис. 1, где $r^2 = \{ \sum r1(t)^2 + \sum r2(t)^2 \} / 2(n-1)$.

Спектры поглощения обрабатывали, сравнивая между собой оптические плотности $D_1(\lambda_i)$ и $D_2(\lambda_i)$ (для двух проб, полученных в условиях воспроизводимости), измеренные при конкретных длинах волн.

Таким образом, сравнение координат кривых титрования проб вин, полученных производителем и контролирующей организацией в одинаковых условиях, позволяет с достаточной достоверностью подтвердить подлинность (аутентичность) продукции. Для этого необходимо сопоставить матрицы данных с координатами кривых потенциметрического титрования, предоставленные производителем и контролирующей стороной, полученных в одинаковых условиях. Обе матрицы должны иметь одинаковый размер. Метод подобен приему анализа по главным компонентам [32-34], но основан на ана-

лизе всех компонентов, определяющих в неявном виде форму кривой потенциметрического титрования. В предлагаемом случае за главные компоненты следует принять кривую потенциметрического титрования, полученную производителем. Преимуществом метода является высокая информативность, экспрессность и полнота достоверности полученных результатов, так как метод основан на тождественности всех координат кривых титрования, а не отдельных точек.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что совместное применение метода потенциметрического титрования кулонометрически генерированным основанием и анализа оптических спектров поглощения проб винодельческой продукции с последующей математической обработкой экспериментальных данных позволяет получить объективную информацию о типе винодельческой продукции, сорте винограда, региональной принадлежности и подтвердить подлинность или аутентичность вина. Это позволило сделать однозначный вывод о принципиальной возможности применения и развития, предложенного нами метода в оценке качества винодельческой продукции с защищенным географическим указанием и с защищенным наименованием места происхождения. В отличие от известных методов оценки качества вина по критериальным коэффициентам предложенный метод обладает большей достоверностью, так как основан на тождественности всех координат кривых титрования, а не отдельных точек.

ЛИТЕРАТУРА

1. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines / H. Hopfer [et al.] // Food Chemistry. 2015. Vol. 172. P. 486–496.
2. Гугучкина Т.И., Марковский М.Г. Поиск маркеров для российских вин высшей категории качества // Виноделие и виноградарство. 2015. № 3. С. 11–18.

3. Вероятностно-статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин / А.А. Халафян [и др.] // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 11. С. 1196–1202.
4. Анализ некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин / А.А. Каунова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, № 8. С. 69–74.
5. Исследование взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания / В.О. Титаренко [и др.] // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 2. С. 138–146.
6. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 344–373.
7. Профиль органических кислот как критерий идентификации продуктов виноградного происхождения / Н.В. Гниломедова [и др.] // Пиво и напитки. 2016. № 5. С. 40–43.
8. Химический состав, физико-химические свойства белых и красных десертных вин из разных природно-климатических зон Крыма / Е.В. Остроухова [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2014. № 4. С. 21–24.
9. Аникина Н.С. Изучение некоторых компонентов кислотного-анионного состава виноградных вин разных стран // Магарач. Виноделие и виноградарство. 2015. № 4. С. 43–45.
10. Создание винодельческой продукции прогнозируемого качества / Н.М. Агеева [и др.] // Науч. труды СКЗНИИСиВ. Краснодар: ФГБНУ СКЗНИИСиВ, 2017. Т. 12. С. 183–189.
11. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers / M. Barbaste [et al.] // Talanta. 2001. Vol. 54, № 2. P. 307–317.
12. Larcher R., Nicolini G., Pangrazzi P. Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // J. Agric Food Chem. 2003. Vol. 51, № 20. P. 956–961.
13. Coetzee P.P., Vanhaecke F. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP–mass spectrometry measurements of boron isotope ratios // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 383, № 6. P. 977–984.
14. Vorster C., Greeff L., Coetzee P.P. Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine // South African Journal of Chemistry. 2010. Vol. 63. P. 207–214.
15. Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches / A. Versari [et al.] // Food Research International. 2014. Vol. 60. P. 2–18.
16. Применение метода главных компонент для идентификации и сравнения натуральных вин. Часть 2. Критерии идентичности и подобию красных сухих вин при использовании комбинации метода главных компонент и ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием / В.А. Гаврилина [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2007. № 3. С. 30–32.
17. Amino acid profiles and quantitative structure–property relationship models as markers for Merlot and Tortonnes wines / P.R. Duchowicz [et al.] // Food Chemistry. 2013. Vol. 140. P. 210–216.
18. Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy / P.A. Tarantilis [et al.] // Food Chemistry. 2008. Vol. 111. P. 192–196.
19. Compendium of International Methods of analysis of Wines and Musts. 2014. Vol. 1-2. [Электронный ресурс]: <http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin#def> (дата обращения 01.05.2018).
20. Кулонометрическое титрование как основной способ идентификации подлинности вин / П.Г. Кильдишов [и др.] // Новации и эффективность производственных процессов в виноградарстве и виноделии // СКЗНИИСиВ. Краснодар, 2005. Т. II. С. 286–289.
21. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания / О.Н. Шелудько [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 10. С. 18–20.
22. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Шнаревич А.М. Определение массовой концентрации красящих веществ путем анализа спектра поглощения виноградного суслу // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2015. № 4. С. 115–117.
23. Методы теххимического контроля в виноделии; [ред. В.Г.Гержикова] Симф.: Таврида, 2002. (серия науч.-техн. лит. по виноделию). 304 с.
24. Кулонометрическое титрование в виноделии. Определение титруемой кислотности. Влияние сорта винограда на кривые титрования / О.Н. Шелудько [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2009. № 4. С. 19–21.
25. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Голомидов Д.А. Разработка метода одновременного определения суммы органических и минеральных кислот в соках и напитках // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2011. № 2–3 (320–321). С. 99–101.
26. 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. № 1 (319). С. 100–103.
27. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Ястребов М.А. Косвенное определение суммарного содержания аминокислот в винах по кривым потенциометрического титрования // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2011. № 4 (322). С. 113–115.
28. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике // Л.: Химия, 1971. 824 с.
29. Шелудько О.Н. Инновационные методы оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции. Краснодар: ФГБНУ СКЗНИИСиВ, 2017. 292 с.
30. Оценка информативности вида кривых потенциометрического титрования суслу и виноматериала / О.Н. Шелудько [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2013. № 3. С. 14–18.
31. Шелудько О.Н., Гугучкина Т.И. Использование соотношений критериальных компонентов сырья и готового продукта в технологии качественных сепажных вин // Науч. труды СКЗНИИСиВ. – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ, 2015. Т.8. С. 236–242.
32. Гаврилина В.А., Мальцева О.И., Сычев С.Н. Применение метода главных компонент для идентификации и сравнения натуральных вин. Часть 1 // Виноделие и виноградарство. 2007. № 1. С. 10–12.
33. Гаврилина В.А., Мальцева О.И., Сычев С.Н. Применение метода главных компонент для идентификации и сравнения натуральных вин. Часть 2 // Виноделие и виноградарство. 2007. № 3. С. 30–32.
34. Гаврилина В.А., Мальцева О.И., Сычев С.Н. Применение метода главных компонент для идентификации и сравнения натуральных вин. Часть 3 // Виноделие и виноградарство. 2007. № 4. С. 18–20.

REFERENCES

- Hopfer H., Nelson J., Collins T. S., Heymann H., Ebeler S. E. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chemistry*, 2015, vol. 172, pp. 486–496.
- Guguchkina T.I., Markovskiy M.G. [Search for markers for Russian wines of the highest quality category]. *Vinodeliye i vinogradarstvo* [Winemaking and Viticulture], 2015, no. 3, pp. 11–18 (in Russian).
- Khalafyan A.A., Yakuba Yu.F., Temerdashev Z.A., Kaunova A.A., Titarenko V.O. Statistical Probability simulation of the organoleptic properties of grape wines. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 71, no. 11, pp. 1138–1144. DOI: 10.1134/S106193481611006X
- Kaunova A.A., Titarenko V.O., Temerdashev Z.A., Secunova M.V., Popandopulo V.G. [An analysis of some approaches for assessing the quality, authenticity and regional identity of wines]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2016, vol. 82, no. 8, pp. 69–74 (in Russian).
- Titarenko V.O., Kaunova A.A., Temerdashev Z.A., Popandopulo V.G. [An analysis of some approaches for assessing the quality, authenticity and regional identity of wines]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control.], 2016, vol. 20, no. 2, pp. 138–146 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2016.20.2.004
- Yakuba YU.F., Kaunova A.A., Temerdashev Z.A., Titarenko V.O., Khalafyan A.A. [Grape wines, problems of assessing their quality and regional affiliation]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control.], 2014, vol. 18, no 4, pp. 344–373 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2014.18.4.001
- Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Gerzhikova V.G., Pogorelova D.YU., Ryabinina O.V., Yermikhina M.V. [Profile of organic acids as a criterion for identifying products of grape origin]. *Pivo i napitki* [Beer and Beverages], 2016, no. 5, pp. 40–43 (in Russian).
- Ostroukhova Ye.V., Peskova I.V., Probeygolova P.A., Krechetova V.V. [Chemical composition, physicochemical properties of white and red dessert wines from different climatic zones of the Crimea]. *Magarach. Vinogradarstvo i vinodeliye* [Magarach. Viticulture and winemaking], 2014, no. 4, pp. 21–24 (in Russian).
- Anikina N.S. [The study of some components of the acid-anionic composition of grape wines of different countries]. *Magarach. Vinodeliye i vinogradarstvo* [Magarach. Viticulture and winemaking], 2015, no. 4, pp. 43–45.
- Ageyeva N.M., Guguchkina T.I., Gontareva Ye.N., Burtsev B.V., Biryukova S.A. [Creating winemaking products of predictable quality]. *Nauch. trudy SKZNIISiV. Krasnodar: FGBNU SKZNIISiV* [Scientific. The work of SCNIIP. Krasnodar: FGBNU SKZNIISiV], 2017, vol. 12, pp. 183–189 (in Russian).
- Barbaste M. Halicz L., Galy A., Medina B., Emteborg H., Adams F.C., Lobinski R. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. *Talanta*, 2001, vol. 54, no. 2, pp. 307–317.
- Larcher R., Nicolini G., Pangrazzi P. Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Agric Food Chem*, 2003, vol. 51, no. 20, pp. 956–961.
- Coetzee P.P., Vanhaecke F. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP–mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 383, no. 6, pp. 977–984.
- Vorster C., Greeff L., Coetzee P.P. Determination of ¹¹B/¹⁰B and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *South African Journal of Chemistry*, 2010, vol. 63, pp. 207–214.
- Versari A., Laurie V.F., Ricci A., Laghi L., Parpinello G.P. Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches. *Food Research International*, 2014, vol. 60, pp. 2–18.
- Gavrilina V.A., Mal'tseva O.I., Sychev S.N. [Application of the main components method for identification and comparison of natural wines]. *Vinodeliye i vinogradarstvo* [Winemaking and Viticulture], 2007, no. 3, pp. 30–32 (in Russian).
- Duchowicz P.R., Giraudob M.A., Castroa E.A., Pomilio A.B. Amino acid profiles and quantitative structure–property relationship models as markers for Merlot and Tarrantes wines. *Food Chemistry*, 2013, vol. 140, pp. 210–216.
- Tarantilis P.A., Troianou V.E., Pappas C.S., Kotseridis Y.S., Polissiou M.G. Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 2008, vol. 111, pp. 192–196.
- Compendium of International Methods of analysis of Wines and Musts*, vol.1-2, 2014 Edition, Electronic resource <http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin#def> (accessed 01.05.2018).
- Kil'dishov P.G., Dinislamov R.R., Ageeva N.M., Strizhov N.K., Shelud'ko O.N. [Coulometric titration as the main way to identify the authenticity of wine]. *Novatsii i effektivnost' proizvodstvennykh protsessov v vinogradarstve i vinodelii SKZNIISiV. Krasnodar* [Novations and efficiency of production processes in viticulture and winemaking SKZNIISiV. Krasnodar], 2005, vol. II, pp. 286–289 (in Russian).
- Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Malyshev A.M., Kil'dishov P.G. [Automation of acid concentration measurement using an electrochemically generated base]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnosis of materials.], 2008, vol. 74, no. 10, pp. 18–20. (in Russian).
- Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Shnarevich A.M. [Determination of the mass concentration of colorants by analyzing the absorption spectrum of grape must]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaia tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Food technology], 2015, no. 4, pp. 115–117 (in Russian).
- Metody tekhnokhimicheskogo kontrolya v vinodelii* [Technochemical control methods in winemaking] ed. Gerzhikovoy V.G. Simferopol', Tavrida, 2002, 260 p. (in Russian).
- Shelud'ko O.N., Guguchkina T.I., Strizhov N.K., Bragina A.I. [Coulometric titration in winemaking. Determination of titratable acidity. Effect of grape variety on titration curves]. *Vinodeliye i vinogradarstvo* [Winemaking and Viticulture], 2009, no. 4, pp. 19–21 (in Russian).
- Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Golomidov D.A. [Development of a method for simultaneous determination of the sum of organic and mineral acids in juices and beverages]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaia tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Food technology], 2011, no. 2–3 (320–321), pp. 99–101 (in Russian).
- Shelud'ko O.N., Guguchkina T.I., Strizhov N.K., Bragina A.I. [Rapid assessment of the quality of wines and wine materials by automatic potentiometric titration with coulometric generation of the base]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaia tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Food technology], 2011, no. 1 (319), pp. 100–103 (in Russian).
- Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Yastrebov M.A. [Indirect determination of the total content of amino acids in wines from potentiometric titration curves] *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaia tekhnologiya*. [News of higher educational

institutions. Food technology], 2011, no. 4 (322), pp. 113–115 (in Russian).

28. Batuner L.M., Pozin M.Ye. *Matematicheskiye metody v khimicheskoi tekhnike* [Mathematical methods in chemical engineering], L.: Chemistry, 1971. 824 p.

29. O.N. Shelud'ko, N.K. Strizhov, T.I. Guguchkina, A.A. Krasil'nikov [Evaluation of the informative nature of the curves of potentiometric titration of wort and wine material]. *Vinodeliye i vinogradarstvo*. [Winemaking and Viticulture], 2013, no. 3, pp. 14–18 (in Russian).

30. Shelud'ko O.N. *Innovatsionnyye metody otsenki i prognozirovaniia kachestva vinodel'cheskoi produktsii* [Innovative methods for assessing and predicting the quality of wine products]. Krasnodar: FGBNU SKZNIISiV, 2017. 292 p. (in Russian).

31. Shelud'ko, O.N., Guguchkina T.I. [Using ratios criterial feed components and the finished product in the technology of high-

quality wines **blending**. *Nauch. trudy SKZNIISiV*. Krasnodar: GNU SKZNIISiV [Scientific. The work of SCNIIP. Krasnodar: GNU SZZNIISiV], 2015, vol. 8, pp. 236–242 (in Russian).

32. Gavrilina, V.A. Mal'tseva O.I., Sychev S.N. [Application of the principal component method for identification and comparison of natural wines]. *Vinodeliye i vinogradarstvo* [Winemaking and viticulture], 2007, Part 1, no. 1, pp. 10–12 (in Russian).

33. Gavrilina, V.A. Mal'tseva O.I., Sychev S.N. [Application of the principal component method for identification and comparison of natural wines]. *Vinodeliye i vinogradarstvo* [Winemaking and viticulture], 2007, Part 2, no. 3, pp. 30–32 (in Russian).

34. Gavrilina, V.A. Mal'tseva O.I., Sychev S.N. [Application of the principal component method for identification and comparison of natural wines]. *Vinodeliye i vinogradarstvo* [Winemaking and viticulture], 2007, Part 3, no. 4, pp. 18–19 (in Russian).