



УДК 663.253.:543.241.5

**Гержикова Виктория Григорьевна**, д.т.н., проф., гл.н.с. отдела химии и биохимии вина, vikger@ro.ru;**Погорелов Дмитрий Юрьевич**, н.с. отдела химии и биохимии вина, pogdmi@ro.ru;**Ермихина Марианна Вадимовна**, н.с. отдела химии и биохимии вина; mariannaermikhina@mail.ru;**Михеева Лилия Анатольевна**, м.н.с. отдела химии и биохимии вина, lili\_mih@ro.ru, тел.: +7-3654-230595*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН», Россия, Республика Крым, 298600, г. Ялта, ул. Кирова, 31*

## МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ СТОЛОВЫХ ВИНОМАТЕРИАЛОВ

*Модифицирован метод определения буферной емкости столовых вино материалов за счет проведения дополнительной операции их кислотного титрования. Обоснованы параметры кислотного титрования аликвоты пробы: концентрация титранта и его объем, время, необходимое для снижения активной кислотности среды на 1 ед. рН, проведены расчеты кислотной и щелочной составляющей буферной ёмкости, определены расчетные соотношения. По результатам работы построены кривые титрования в динамике анализа и количества расхода титранта.*

**Ключевые слова:** кислотное титрование; основное титрование; органические кислоты; катионно-анионный состав; диссоциация кислот; винопродукция.

**Gherzhikova Viktoria Grigorievna**, Dr. Techn. Sci., Professor, Chief Staff Scientist at the Department of Chemistry and Biochemistry of Wine;**Pogorelov Dmitry Yurievich**, Research Officer at the Department of Chemistry and Biochemistry of Wine;**Ermikhina Marianna Vadimovna**, Staff Scientist at the Department of Chemistry and Biochemistry of Wine;**Mikheeva Lilia Anatolyevna**, Junior Research Officer at the Department of Chemistry and Biochemistry of Wine*Federal State Budget Scientific Institution «All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking «Magarach» of RAS», Russia, Republic of Crimea, 298600, Yalta, 31, Kirova Str.*

## MODIFICATION OF THE METHOD FOR DETERMINING BUFFER CAPACITY OF TABLE WINE MATERIALS

*Buffer capacity of table wine materials determination method was modified to include additional operation of acid titration. Rationale was given for acid titration parameters of an aliquot of a sample: the titrant concentration and its volume, the time required to decrease the active acidity of the medium by 1 unit, pH; the acid and alkaline components of the buffer capacity were calculated, the calculated ratios were determined. Results of the work allowed us to build the curves for titration in the real time analysis and for the amount of consumed titrant.*

**Key words:** acid titration; basic titration; organic acids; cation-anionic composition; acids dissociation; wine products.

Виноградное вино является многокомпонентной системой, в которой вещества, находящиеся в ионном и ионно-дисперсном состоянии, формируют индивидуальность ее физико-химических характеристик, которые в значительной степени зависят от типа вина и технологических приемов его получения [1].

В работе Рязанова В.А. [2] изложена методика изучения кислотно-основных свойств гомогенных растворов, содержащих комплекс компонентов, характеризующихся протон-донорной способностью, на основе кривых потенциометрического титрования и построения их рК-спектров. Автором исследованы кислотно-основные свойства красных столовых вин и виноградного сока.

Органические кислоты и катионы металлов находятся в винах как в свободном, так и связанном состоянии в виде кислых и средних солей, в результате чего устанавливается буферная система, основной вклад в свойства которой вносят винная и яблочная кислоты, а также катионы калия, натрия, кальция, магния.

В большинстве современных литературных источников [3-5] указывается на наличие функциональных взаимосвязей между значениями рН, массовой концентрацией титруемых и органических кислот в том числе, катионным составом винома-

териалов. Так, в работе Аникиной [6] при математической обработке результатов испытаний порядка 2000 проб винопродукции была установлена прямая линейная корреляционная зависимость между значениями буферной емкости, массовой концентрацией винной, яблочной кислот и ионов калия (коэффициенты корреляции 0,84; 0,65 и 0,77 соответственно). При этом взаимосвязи между содержанием других органических кислот и значением буферной емкости обнаружено не было (коэффициенты корреляции варьировали от 0,14 до 0,48).

Подобные работы не теряют своей актуальности и в настоящее время. Так, на основании многолетних исследований, проведенных в ФГБУН «ВНИИВиВ «Магарач» РАН» [6], была предложена система показателей, используемая для идентификации натуральной винопродукции и обнаружения фальсификатов, опирающаяся на особенности их физико-химического состава и изучение процессов, обеспечивающих катионно-анионные равновесия. Одним из ключевых показателей, входящих в такую систему, является буферная емкость, характеризующая способность системы сопротивляться сдвигу величины рН при введении сильной кислоты (ацидиметрия) или щелочи (алкалиметрия).

Технологические операции при выработке вино материалов (спиртовое и

яблочно-молочное брожение, раскисление и подкисление, процесс стабилизации путем оклейки и обработки холодом) сопровождаются изменением значений ряда физико-химических показателей (рН, буферной емкости, электропроводности, вязкости).

Таким образом, буферная емкость является одним из важнейших показателей состава и качества винопродукции, причем до настоящего времени ее определение было основано лишь на щелочном титровании пробы [7]. Для более полной оценки буферных характеристик вина нами было предложено использовать наряду с существующим способом определения буферной емкости кислотный способ определения аналогичного показателя, связанный с применением в качестве титранта стандартного раствора соляной кислоты известной концентрации.

Теоретические предпосылки определения буферной емкости вина с помощью кислотного и основного титрования основаны на реакции нейтрализации и нарушении условий кислотно-основного равновесия, существующего в системе до начала титрования. При титровании кислот вина сильным основанием происходит диссоциация винной и яблочной кислот с освобождением протонов из их молекулярных форм и кислых солей, которые реагируют с



гидроксильной группой титранта с образованием воды [8].

При титровании пробы вина в кислую сторону происходит изменение равновесия буферной системы и образование молекулярных форм органических кислот. При этом существующие и сформировавшиеся до титрования продукты гидролиза солей буферной системы вина в процессе внесения титранта вступают в реакции взаимной нейтрализации [9].

Соотношение недиссоциированной и диссоциированной формы винной и яблочной кислот в чистых растворах строго зависит от pH [10]. Так, в случае растворов винной кислоты ( $pK_1 = 3,01$ ,  $pK_2 = 4,05$ ) наблюдается следующая закономерность:

а) при pH 3,52 распределение форм кислоты представлено соотношением в виде 19,7% недиссоциированной ( $H_2Tar$ ), 65,3% диссоциированной по первой ступени ( $HTar^-$ ) и 15% диссоциированной по второй ступени ( $Tar^{2-}$ );

б) при pH 4,52 соотношение форм винной кислоты следующее: 6,5% ( $H_2Tar$ ), 57,8% ( $HTar^-$ ) и 35,7% ( $Tar^{2-}$ );

в) при pH 2,52 на долю каждой из перечисленных форм винной кислоты приходится 74,6; 24,8 и 0,6% соответственно.

В случае водных растворов яблочной кислоты ( $pK_1 = 3,46$ ,  $pK_2 = 5,05$ ) были установлены следующие соотношения:

а) при pH 3,52 распределение форм яблочной кислоты представлено соотношением в виде 41,9% недиссоциированной ( $H_2Mal$ ), 55,6% диссоциированной по первой ступени ( $HMal^-$ ) и 2,5% диссоциированной по второй ступени ( $Mal^{2-}$ );

б) при pH 4,52 распределение форм яблочной кислоты следующее: 20,0% ( $H_2Mal$ ), 71,4% ( $HMal^-$ ) и 8,6% ( $Mal^{2-}$ );

в) при pH 2,52 на долю каждой из перечисленных форм яблочной кислоты приходится 88,2; 11,7 и 0,1% соответственно.

Как правило, подобные различия в состоянии и соотношении форм органических кислот, при одинаковых значениях pH, связаны с величиной их константы ионизации и общим суммарным содержанием в системе.

Следует отметить, что такие органические кислоты, как лимонная, молочная, янтарная и уксусная, также являются специфическими для большинства виноградных виноматериалов, принимают непосредственное участие в формировании их кислотных и буферных свойств, однако их относительно невысокое содержание в случае молодых ординарных вин и виноматериалов с незавершенным яблочно-молочным брожением, а также более низкая константа ионизации способствует тому, что их общий вклад в показатели кислотно-основного равновесия становится менее существенным, чем в случае винной и яблочной кислот.

Целью настоящей работы было обоснование параметров кислотного титрования виноматериалов, выбор рабочей концентрации титранта, длительность про-

Таблица 1  
Результаты титрования пробы столового белого вина из винограда сорта Алиготе 1М раствором соляной кислоты

t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH	t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH	t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH	t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH
0	0	3,426	9	0,9	2,306	18	1,8	1,727	27	2,7	1,464
1	0,1	3,301	10	1,0	2,208	19	1,9	1,689	28	2,8	1,443
2	0,2	3,181	11	1,1	2,121	20	2,0	1,654	29	2,9	1,423
3	0,3	3,054	12	1,2	2,047	21	2,1	1,622	BE <sub>щ</sub> = 16 ммоль-экв/дм <sup>3</sup>		
4	0,4	2,922	13	1,3	1,978	22	2,2	1,589			
5	0,5	2,788	14	1,4	1,916	23	2,3	1,562			
6	0,6	2,658	15	1,5	1,862	24	2,4	1,535			
7	0,7	2,533	16	1,6	1,813	25	2,5	1,510			
8	0,8	2,416	17	1,7	1,768	26	2,6	1,468			

Таблица 2  
Результаты титрования пробы столового белого вина из винограда сорта Алиготе 1М раствором гидроксида натрия

t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH	t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH	t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH	t, мин	V, см <sup>3</sup>	pH
0	0	3,414	4	0,8	4,072	8	1,6	4,403	12	2,2	6,557
1	0,2	3,567	5	1,0	4,133	9	1,8	5,216	13	2,4	7,022
2	0,4	3,733	6	1,2	4,201	10	2,0	5,417	BE <sub>к</sub> = 32 ммоль-экв/дм <sup>3</sup>		
3	0,6	3,898	7	1,4	4,389	11	2,2	5,828			

ведения анализа, способ выражения и графической обработки полученных результатов, критериев оценки результатов.

В работе использовались подлинныя столовые сухие виноматериалы, полученные в условиях микровиноделия в сезон 2017 г. из винограда сортов Алиготе, Шардоне, Каберне-Совиньон и др. (Республика Крым, пос. Угловое, пос. Ромашкино), по классической технологии с использованием чистой культуры расы дрожжей 47-К из Коллекции микроорганизмов виноделия ФГБН «ВНИИВиВ «Магарач» РАН» (г. Ялта).

За основу модифицированного метода была взята классическая методика определения буферной емкости путем измерения количества стандартного раствора щелочи, необходимого для смещения активной кислотности пробы вина (pH) на единицу [11–13]. Для сравнения значений буферной емкости при повышении или снижении pH, при титровании аликвоты вина были использованы стандартные растворы гидроксида натрия и соляной кислоты с концентрацией титранта 1М. Сущность предложенного метода заключалась в последовательном титровании двух одинаковых проб вина раствором кислоты и щелочи соответственно и графической обработке полученных результатов. Скорость введения титранта при анализе составляла 0,1–0,5 см<sup>3</sup>/мин, длительность анализа колебалась от 18 до 30 мин в щелочную и 10 до 20 мин в кислую сторону соответственно. Каждая последующая порция титранта вводилась не ранее установления стационарных значений показаний иономеров на протяжении не менее 60 с от момента добавления предыдущей порции титранта. Оптимальные значения скорости введения титрантов составили 0,1–0,2 см<sup>3</sup>/мин, среднее время титрования в щелочную сторону составило 21 мин, а в кислую – 13 мин соответственно.

Буферную емкость вина в ацидиметрических (BE<sub>к</sub>) и алкалиметрических (BE<sub>щ</sub>) единицах эквивалентности находили при этом по следующим формулам:

$$BE_{щ} = \frac{C_{щ}K_{щ}}{V} V_{щ} 10^3, \quad (1)$$

$$BE_{к} = \frac{C_{к}K_{к}}{V} V_{к} 10^3, \quad (2)$$

где  $V_{щ}$ ,  $V_{к}$  – объем стандартного (1М) раствора щелочи и кислоты, пошедший на титрование пробы вина, см<sup>3</sup>;  $V$  – объем аликвоты пробы вина, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;  $C_{щ}$ ,  $C_{к}$  – концентрации стандартных растворов гидроксида натрия и соляной кислоты, используемых в анализе, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $K_{щ}$  и  $K_{к}$  – коэффициенты поправки к значениям концентраций стандартных растворов гидроксида натрия и соляной кислоты;  $10^3$  – коэффициент пересчета значения буферной емкости в единицы ммоль-экв/дм<sup>3</sup>.

Вычисления буферной емкости (BE<sub>к</sub> и BE<sub>щ</sub>, ммоль-экв/дм<sup>3</sup>) проводили до первого десятичного знака. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение двух параллельных измерений, допустимое расхождение между повторностями не превышало 1,4 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> при титровании щелочью и 0,2 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> при титровании кислотой соответственно.

Результаты анализа проб представлялись в виде графика кривой титрования в динамике изменения значений pH от объема введенного стандартного раствора кислоты или щелочи (рис. 1, табл. 1, 2). При этом на графике кривой титрования выделялись линейные участки, в соответствии с которыми проводился расчет значений буферной емкости.

По результатам титрования и математической обработки линейной части кривой были получены математические зависимости значений pH от объема введенного титранта (линейное уравнение с

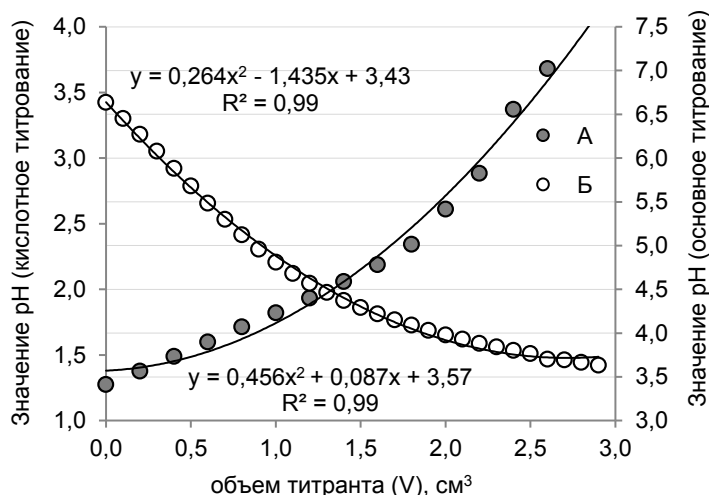


Рис. 1. Кислотно-основное титрование пробы сухого столового белого вина из винограда сорта Алиготе: А – титрование 1М раствором NaOH; Б – титрование 1М раствором HCl

коэффициентом детерминации 0,99).

Согласно [10], максимальная зона буферной емкости вин определяется значениями констант ионизации винной и яблочной кислот и соответствует диапазону  $pK_{\pm 1}$ . Так, зона максимальной буферности для винной кислоты, диссоциированной по I ступени, составляет при этом интервал 2,01–4,01 ед. pH, по второй ступени – от 3,05 до 5,05 ед. pH. Для яблочной кислоты эти значения составляют 2,46–4,46 и 4,05–6,05 ед. pH для каждой из ступеней соответственно. Значение pH виноградных виноматериалов и вин на практике не превышает 4,0 ед. pH, поэтому вклад яблочной кислоты в систему формирования буферных свойств будет менее значимым, чем винной. Следует отметить, что при прохождении яблочно-молочного брожения доля яблочной кислоты в винопродукции значительно уменьшается, а образующаяся молочная кислота имеет pH 3,8 и зона ее буферного действия будет составлять интервал в 2,8–4,8 ед. pH.

В таблице 3 представлены некоторые результаты определения буферной емкости в белых и красных опытных сортовых виноматериалах.

Из приведенных данных следует, что показатель буферной емкости кислотного титрования образцов проб имеет более низкое значение, чем щелочного. Так, диапазон ацидиметрической буферной емкости для белых и красных вин представлен значениями в интервале 18,4–32,0 и 18,2–26,6 ммоль-экв/дм³ соответственно, в то время как классическая (щелочная) буферная емкость в выборке белых вин составляет 34,6–46,6 ммоль-экв/дм³, а в выборке красных вин – 34,4–45,6 ммоль-экв/дм³. Подобное можно объяснить тем, что буферность виноматериалов напрямую зависит от количественного соотношения титруемых кислот и их солей, в то время как максимальным средством к процессам нейтрализации обладают именно органические кислоты, преобладающие по своему содержанию в винопродукции.

Проведенные работы по изучению разбавленных виноматериалов и вин водой позволили установить, что наиболее значимым показателем, характеризующим их буферные свойства, является математическое отношение ( $BE_{щ} / BE_{к}$ ).

Таким образом, модификация ранее существующего метода определения буферной емкости путем щелочного титрования аликвоты пробы вина заключается в обосновании выбора параметров кислотного титрования (рабочая концентрация титранта и его тип – 1М р-р соляной кислоты, скорость титрования 0,1–0,2 см³/мин, среднее время проведения анализа от 13 до 21 мин, способ графического выражения результатов, расчет значений щелочной, кислотной буферной емкости и их частного, выбор критериев оценки результатов и предложенных математических соотношений  $BE_{щ} / BE_{к}$ , %).

Работа выполнена в рамках темы Госзадания № 0833-2015-0004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.А., Тюрин С.Т., Валуйко Г.Г. Физико-химические показатели вина и виноматериалов / В.А. Субботин, С.Т. Тюрин, Г.Г. Валуйко. М.: Пищевая промышленность, 1972. – 232 с.
2. Рязанов М.А. Кислотно-основные свойства красного вина // Химия растительного сырья, 2010. – №2. – С.109–112.
3. Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. Understanding wine chemistry // N.Y.: John Wiley&Sons, 2016. – 470 p.
4. Boulton R. The Relationships between Total Acidity, Titratable Acidity and pH in Wine. Am. J. Enol. Vitic. – 1980, Vol. 31. – P.76–80.
5. Jakson R. Wine science: Principles and Applications // Elsevier: Academic Press, 2000. – 645 p.
6. Аникина Н.С. Научные основы идентификации подлинности виноградных виноматериалов и вин: дисс. д.т.н. / Н.С. Аникина. – Ялта, 2014. – 363 с.

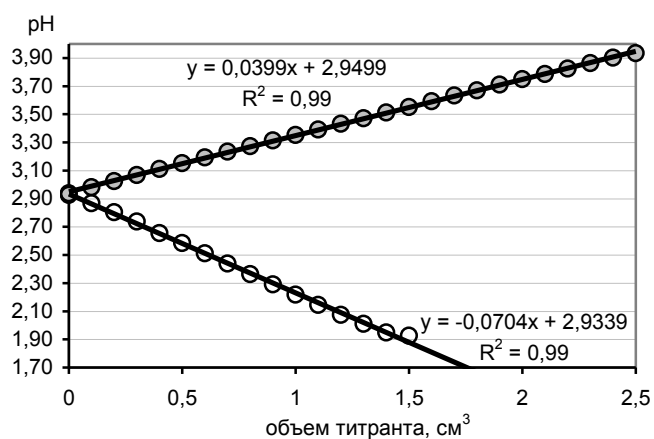


Рис. 2. Результаты математической обработки линейных участков кривых титрования

Таблица 3

#### Значение буферной емкости в виноматериалах

Наименование образца	BE <sub>щ</sub> , ммоль-экв/дм³	BE <sub>к</sub> , ммоль-экв/дм³	BE <sub>щ</sub> + BE <sub>к</sub> , ммоль-экв/дм³	BE <sub>к</sub> / BE <sub>щ</sub> , %
<i>Белые столовые виноматериалы</i>				
Совиньон зеленый	40,6	21,4	62,0	53
Алиготе	35,0	18,4	53,4	53
Шардоне	41,0	22,0	63,0	54
Ркацителли	36,2	19,4	55,6	54
Кокур белый	34,6	23,0	57,6	66
Рислинг рейнский	36,0	24,0	60,0	67
Рислинг рейнский	46,0	32,0	78,0	70
Шардоне	46,6	23,8	70,4	51
<i>Красные столовые виноматериалы</i>				
Мерло	34,4	22,6	57,0	66
Мерло	38,4	24,2	62,6	63
Сира	36,0	18,2	54,2	51
Каберне-Совиньон	45,6	26,6	72,2	58
Каберне-Совиньон	43,6	22,4	66,0	51
Каберне-Совиньон	39,2	23,6	62,8	60
Каберне-Совиньон	42,4	22,6	65,0	53
Каберне-Совиньон	42,0	22,0	64,0	52

7. Изучение буферной системы подлинных виноградных виноматериалов и вин / Аникина Н.С., Жилакова Т.А., Михеева Л.А., Погорелов Д.Ю., Рябина О.В. // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2015. – №1. – С.31–33.

8. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 1. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.

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

10. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. Traité d'oenologie. Chimie du vin. Stabilisation et traitements // P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu. – Paris: Dunod, 2004. – Vol. 2. – 570 p.

11. Аникина Н.С. Методология идентификации подлинности вин / Н.С. Аникина, В.Г. Гержикова, Н.В. Гниломедва, Д.Ю. Погорелов. – Симферополь: ДИАИПИ, 2017. – 152 с.

12. Медведев Ю.Н. Протолитические равновесия в водных растворах: Уч. пособие. – М.: Прометей. – МПГУ, 2011. – 130 с.

13. Методы техникохимического контроля в виноделии / Под ред. В.Г. Гержиковой. – Симферополь: Таврида, 2009. – 304 с.

Поступила 19.02.2018  
©В.Г.Гержикова, 2018  
©Д.Ю.Погорелов, 2018  
©М.В.Ермихина, 2018  
©Л.А.Михеева, 2018