

УДК 541.132:547.461

DOI 10.30679/2219-5335-2020-5-65-282-295

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
В ЦЕЛЯХ ОЦЕНКИ ЕЕ ВЛИЯНИЯ
НА КАЧЕСТВО ВИН**

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

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

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

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

Органические кислоты являются основными показателями химического состава винограда и вина, активно участвуют в процессах, происходящих при формировании вина, обуславливают кислотные свойства вин, отвечают за их вкусовые качества, влияют на стабильность продукции к помутнениям, интенсивность окислительно-восстановительных процессов и являются маркерами подлинности вин. В работе приведены результаты изучения поведения одной из главных кислот винограда и вина – яблочной кислоты, характеризующейся

UDC 541.132:547.461

DOI 10.30679/2219-5335-2020-5-65-282-295

**STUDY OF PROTOLITICAL
EQUILIBRIUM IN AQUEOUS
SOLUTIONS OF MALIC ACID
IN ORDER TO ESTIMATE
ITS INFLUENCE THE QUALITY
OF WINE**

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

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

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

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

Organic acids are the main indicators of the chemical composition of grapes and wine, participate actively in the processes occurring in the wine formation, determine the acidic properties and taste of wines, the stability of products to turbidity, the intensity of redox processes is affected, and they are the markers of the authenticity of wines. The results of study of the behavior of one of the main grapes and wine acids – malic acid are given in the paper. It is characterized

резким вкусом и способностью превращаться в молочную кислоту в процессе биологического кислотопонижения вин. Анализировали водные растворы яблочной кислоты в концентрациях от $0,549 \cdot 10^3$ до $1,792 \cdot 10^3$ моль/дм³ в присутствии сильных электролитов, в процессе непрерывного потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием в целях определения ее влияния на интегральные характеристики качества вин. Титрование растворов проводили на фоне $1,0$ моль/дм³ KCl для поддержания постоянной ионной силы и проводимости на установке, состоящей из бездиафрагменной ячейки с помещенными в нее генераторными и индикаторными электродами. Выдвинута гипотеза, что в сильно разбавленных растворах яблочная кислота и ее анионные формы находятся в димерной форме. Анализом экспериментальных данных и его теоретической интерпретацией показано, что яблочная кислота титруется как четырехосновная кислота, и подтверждено ее существование в устойчивой димерной форме. Обсуждена природа водородных и межмолекулярных связей. Найдены критические точки растворов яблочной кислоты по кривым титрования (c , pH_0 , pH_1 , t_1 , t_2 и dp), значения которых могут использоваться при интегральном контроле качества вин. Полученные результаты предложено использовать для совершенствования методов оценки качества и идентификации виноградного сырья и вин.

Ключевые слова: ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА, ДИМЕРНАЯ ФОРМА, КАЧЕСТВО ВИНА, КРИВЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

by a sharp taste and can be transformed into lactic acid during biological acid reducing of wines. We analyzed the aqueous solutions of malic acid in concentrations from $0.549 \cdot 10^3$ to $1.792 \cdot 10^3$ mol / dm³ in the presence of strong electrolytes during continuous potentiometric titration with a coulometrically generated base in order to determine its effect the integral characteristics of wine quality. The titration of solutions was carried out against a background of 1.0 mol / dm³ KCl to maintain the constant ionic strength and conductivity in a setup consisting of a diaphragmless cell with generator and indicator electrodes. It has been hypothesized that in highly diluted solutions, malic acid and its anionic forms are in dimeric form. An analysis of experimental data and its theoretical interpretation show that malic acid is titrated as tetrabasic acid, and its existence in a stable dimeric form is confirmed. The nature of hydrogenic and intermolecular bonds is discussed. Critical points of malic acid solutions were found using the titration curves (c , pH_0 , pH_1 , t_1 , t_2 etc.) whose values can be used for the integral quality control of wines. It is proposed to use the results obtained to improve methods for assessing quality and identifying the grape raw materials and the wines.

Key words: MALIC ACID, DIMERIC FORM, WINE QUALITY, POTENTIOMETRIC TITRATION CURVES

Введение. Винная и яблочная кислоты составляют существенную часть (до 90 %) основных органических кислот, входящих в состав вина. Концентрация этих кислот в вине, их связь с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, соотношение между собой обуславливают

кислотные свойства вин, отвечают за вкусовые качества, влияют на стабильность продукции к помутнениям, интенсивность окислительно-восстановительных процессов и являются маркерами подлинности вин [1-10]. При повышенных концентрациях органических кислот в винограде проводят технологические операции, направленные на снижение содержания титруемых кислот в винах [11-14].

Оптимальный выбор способа кислотопонижения и прогнозирования качественных характеристик готовой винодельческой продукции предполагают изучение механизмов трансформации кислот в системе виноград-вино, основанное на глубоких знаниях о поведении органических кислот вина в водных растворах. В работах [15, 16] приведены результаты изучения водных растворов винной кислоты, установлено ее влияние на вид кривых потенциометрического титрования, предложенного в качестве интегрального контроля кислотного состава вин.

В целях оценки влияния яблочной кислоты на вид кривых титрования вин нами проведено титрование яблочной кислоты по методике, предложенной в работах [17-19].

Объекты и методы исследований. В работе использовали растворы яблочной и соляной кислот концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Титрование растворов изученных кислот проводили на фоне 1,0 моль/дм³ KCl 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. pH 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. Кон-

центрацию рабочих растворов яблочной кислоты устанавливали прямым титрованием гидроксидом натрия, титр которого устанавливали по соляной кислоте, приготовленной из фиксаля.

Для автоматического потенциометрического титрования кислот с кулонометрической генерацией основания применяли установку, состоящую из бездиафрагменной ячейки с помещенными в нее генераторными и индикаторными электродами. Генераторные электроды подключали к источнику постоянного тока. Индикаторные электроды включали в цепь рН-метра. Измеряемый и преобразованный сигнал подавался на персональный компьютер, в дальнейшем – ПК, и обрабатывался (рис. 1).

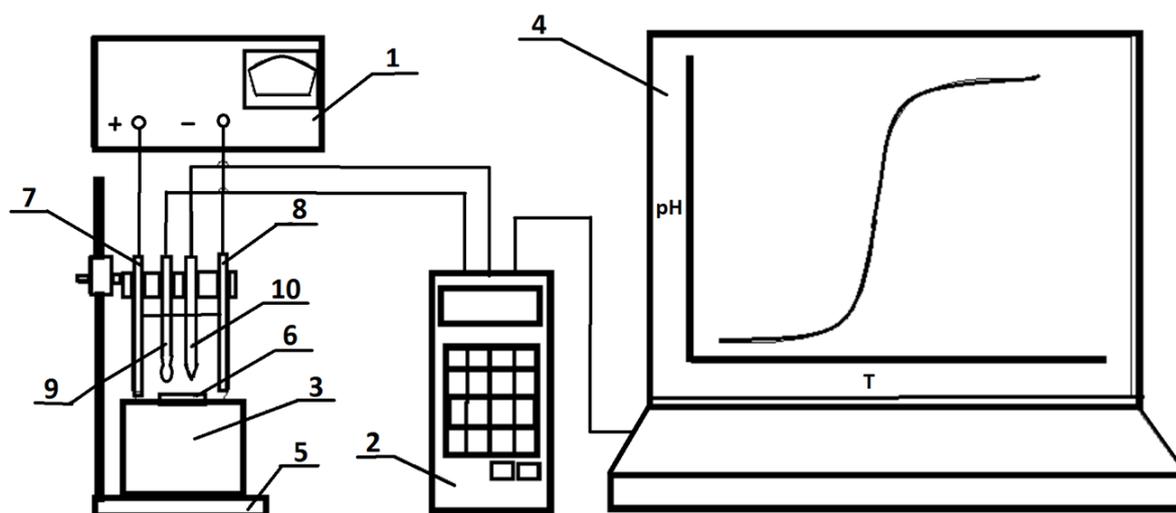


Рис. 1. Схема установки для автоматического потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания, где 1 – источник стабилизированного тока, 2 – анализатор жидкости «Эксперт-001», 3 – магнитная мешалка, 4 – персональный компьютер, 5 – штатив с крышкой и электродами, 6 – магнит, 7 – серебряный электрод, 8 – титановый электрод, 9 – стеклянный электрод, 10 – хлорсеребряный электрод сравнения

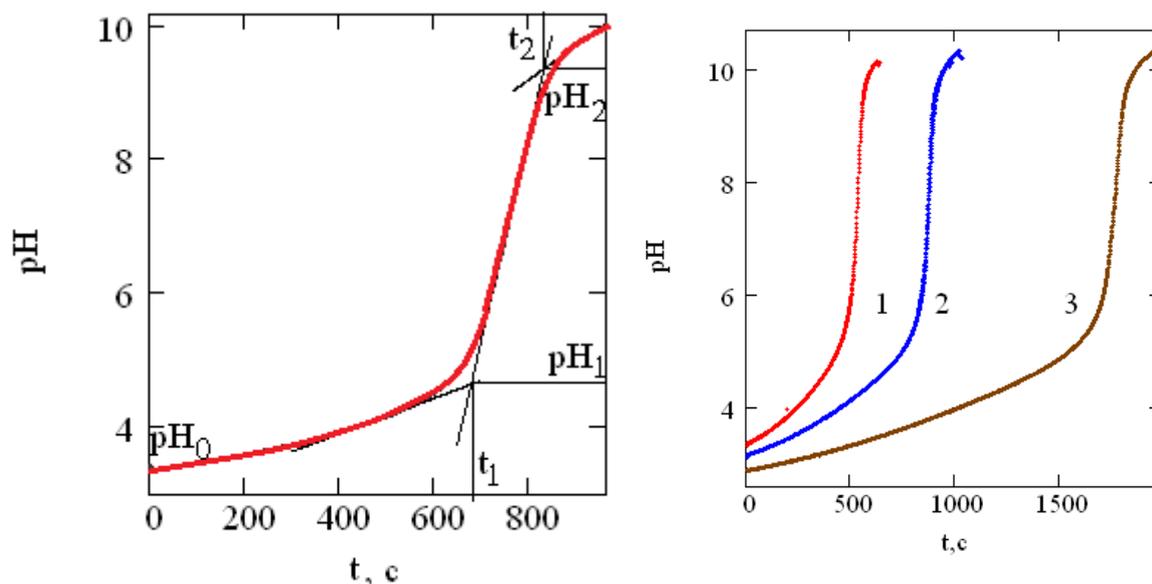
Особенность установки состояла в том, что в качестве анода применяли серебряную пластинку [17-19], на которой в процессе электролиза образовывался прочный слой хлорида серебра, разделяющего катод-

ное и анодное пространства. Образующийся слой осадка фактически играл роль диафрагмы, что позволило исключить специальную диафрагму в ячейке и сократить время на подготовительные операции.

Обсуждение результатов. Как показали исследования, при включении источника тока происходило изменение потенциала стеклянного электрода в цепи индикации на величину $\Delta pH = i \cdot R / \theta$. Величина этого изменения была пропорциональна силе тока в ячейке и зависела от ориентации индикаторной системы относительно генераторных электродов. П.К. Агасяном и Т.К. Хамракуловым описано, что при потенциометрическом титровании кулонометрически генерированным основанием форма кривых титрования несколько отличается от таковых, полученных классической титриметрией [20]. Это, по мнению многих исследователей, связано с тем, что в анализируемом растворе с самого начала титрования присутствует большой избыток вспомогательного реагента.

Однако нами показано, что введение поправки на поляризацию индикаторной пары электродов делало формы кривых, полученных классическим титрованием и титрованием с кулонометрической генерацией основания, практически идентичными. Кривые титрования яблочной кислоты приведены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2(а), кривые зависимости рН от t (время электролиза) начинается при рН₀, плавно нарастает до точки с координатами t_1 , рН₁, потом резко нарастает до точки t_2 , рН₂ (скачок титрования) и затем продолжает плавно нарастать. Следует отметить, что в центре временного интервала от 0 до t_1 наблюдается видимое изменение угла наклона зависимости рН от t , косвенно подтверждающее, что яблочная кислота, как и ряд других двухосновных (мономерных по определению) кислот [21-23], находится в димерной форме и титруется фактически, как четырехосновная.



а

б

Рис. 2. (а) Схема анализа кривой титрования яблочной кислот для нахождения критических точек

(б) Кривые титрования яблочной кислоты. $c \cdot 10^3$, моль/дм³: 1 – 0,549; 2 – 0,901; 3 – 1,792. Электролит 1,00 моль/дм³ КСl, $i = 10,00$ мА

Значения критических точек, характеризующих кривые титрования растворов яблочной кислоты в изученных концентрациях, приведены в таблице.

Критические точки на кривой титрования яблочной кислоты

$c \cdot 10^3$, моль/дм ³	pH ₀	pH ₁	pH ₂	ΔpH_{2-1}	t_1 , с	t_2 , с	Δt_{2-1} , с	$\frac{\Delta pH_{2-1}}{\Delta t_{2-1}}$, с ⁻¹	t_k , с
1,792	2,89	4,94	9,86	4,92	1692	1822	130	0,038	1756
0,901	3,18	5,17	9,89	5,12	838	906	68	0,069	872
0,549	3,39	5,18	9,78	4,60	503	559	56	0,083	531

В таблице c – молярная концентрация яблочной кислоты в ячейке для титрования (расчет концентрации проведен на мономерную форму), моль/дм³, $c = i \cdot t_k / 2F \cdot (V + v)$; i – ток генерации основания, мА; t_k – время,

c , пошедшее на титрование до точки эквивалентности (принята величина $t_k = 0,5(t_1+t_2)$); F – число Фарадея, 96500 кл/моль; V – объем раствора хлорида калия; v – объем пробы яблочной кислоты; pH_0 – величина pH до начала титрования раствора яблочной кислоты; pH_1 , pH_2 – pH до и после скачка титрования; ΔpH_{2-1} – разность величин pH_2 и pH_1 ; t_1 , t_2 – время, с, пошедшее до начала и после завершения скачка титрования; Δt_{2-1} – разность величин t_2 и t_1 ; $\Delta pH_{2-1}/\Delta t_{2-1}$ – тангенсы угла наклона к точкам перегиба кривых на рисунке 2(б). Эти значения критических точек использованы нами в разработке критериев оценки качества и подлинности вин.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы о нахождении яблочной кислоты в изучаемых концентрациях в димерной форме преобразовывали координаты рисунка 2 в безразмерные величины h , x , h_1 , x_1 по формулам (1-4):

$$h = 2[H^+]/c \quad (1)$$

$$h_1 = \frac{h}{2}, \quad (2)$$

$$x = \frac{2t}{t_k}, \quad (3)$$

$$x_1 = \frac{t}{t_k}, \quad (4)$$

где h – относительная концентрация ионов водорода, отнесенная к молярной концентрации оттитрованной яблочной кислоты;

h_1 – относительная концентрация ионов водорода, поставляемых в раствор яблочной кислотой (за вычетом ионов водорода, поставляемых за счет диссоциации воды), отнесенная к моль-эквивалентной концентрации яблочной кислоты;

$[H^+]$ – измеряемая концентрация катионов водорода, моль/дм³,
 $[H^+] = 10^{-pH} - \frac{K_w}{10^{-pH}}$;

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

c – концентрация яблочной кислоты в ячейке для титрования, моль/дм³ (расчет на мономерную форму);

t – текущее время электролиза, с;

t_k – время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности, с,
 $t_k = 0,5(t_1 + t_2)$.

Анализ результатов титрования растворов яблочной кислоты, представленных в преобразованных безразмерных координатах (рис. 3), показал, что относительная концентрация ионов водорода до начала титрования зависит от концентрации яблочной кислоты и составляет около 35-40 % или 0,35-0,40 доли от всего теоретического количества протонов, содержащихся в пробе кислоты (h_1 при $x_1 = 0$).

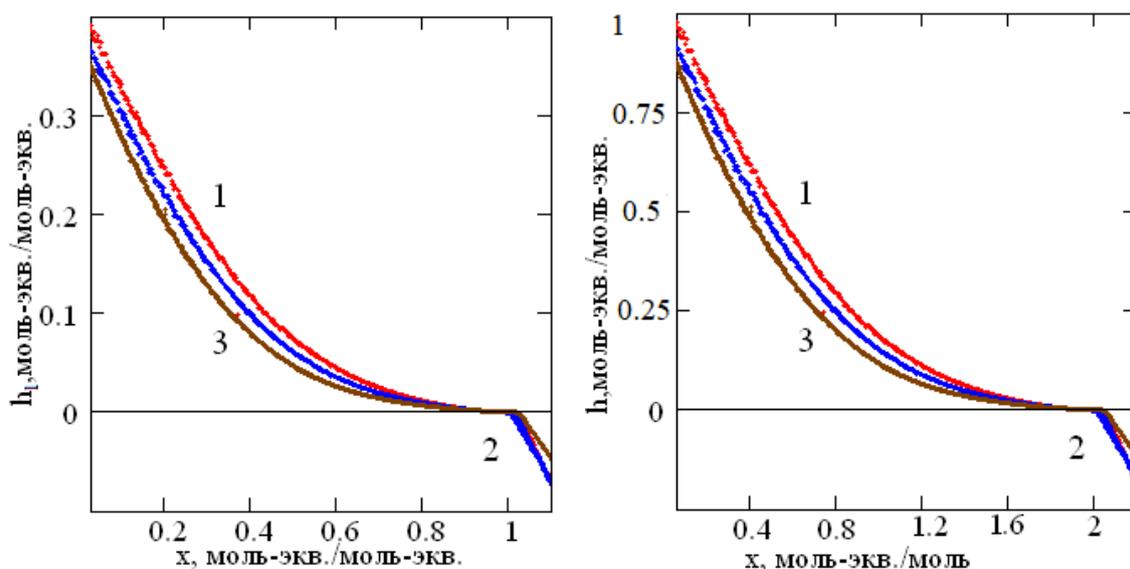


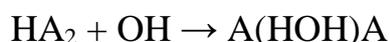
Рис. 3. Результаты титрования растворов яблочной кислоты, представленных в преобразованных безразмерных координатах

По мере титрования h_1 уменьшается, приближаясь к нулевому значению в окрестности точек $x_1 \rightarrow 1 \pm \delta$, которое сохраняется в течение определенного времени, предположительно наступает равновесие между

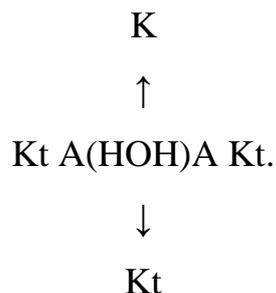
Нейтрализация 2-го протона практически не влияет на диссоциацию третьего протона пока в растворе есть частица II, так как при этом происходит упрочнение связей в кольцевой части димера (частица III), за счет энергии уносимой 2-м протоном. Диссоциация 3-го протона затруднена, так как он находится в кольце, для разрыва которого требуется согласно эффекту корпоративных связей примерно удвоенная энергия. Данный протон может присоединиться к молекуле воды с образованием иона гидроксония, поделив избыток энергии между всеми протонами новой структуры, но тогда связь каждого из протонов ослабнет на величину $q/3$, следовательно, любой из них легче оторвать.

Возможен и другой вариант, он передает всю энергию и импульс одному из протонов воды, а тот в свою очередь, присоединяясь к другой молекуле воды, передает импульс другому протону. Вероятно, по этой причине происходит эстафетный механизм переноса протона, и объясняется аномально высокая подвижность иона гидроксония. Чтобы остыть, данный протон должен встретиться с гидроксид-ионом и рекомбинировать с образованием молекулы воды. При этом излишняя энергия выделится в виде тепла, и обратный процесс будет затруднен (продукт из сферы реакции удаляется, один из её продуктов – тепло, и как следствие, происходит уменьшение объема системы).

Для диссоциации частицы HA_2^{3-} требуется удвоенная энергия активации, что затрудняет диссоциацию четвертого протона. Отдавая эту энергию ($2q$) протону, оставшийся дианион A_2 приобретает отрицательную энергию сродства к протону, равную $4q$. При приближении к точке полной нейтрализации механизм взаимодействия протона с гидроксид-ионом может происходить по следующей схеме:



Происходит нейтрализация протона непосредственно внутри димерной формы с образованием молекулы воды, связанной с двумя моноанионами, что приводит к стабилизации дианиона A_2 . Так как эта энергия ведет к оттягиванию протонов от центрального кислородного атома молекулы воды, то на нем появляется значительный отрицательный заряд, и средняя соль может выглядеть следующим образом:



Как следствие, результаты изучения протолитических равновесий яблочной кислоты в водных растворах в концентрациях, близких к ее содержанию в винах и виноградном сырье, послужат развитию методов оценки и прогнозирования качества вин, основанных на знаниях кислотного состава продукции.

Выводы. Экспериментально изучено поведение яблочной кислоты в водных растворах в концентрациях от $c \cdot 10^3$, моль/дм³: $0,549 \cdot 10^3$ до $1,792 \cdot 10^3$ моль/дм³ в присутствии сильных электролитов в процессе непрерывного потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием.

Выдвинута гипотеза, что яблочная кислота (ее молекулярная и анионные формы) в изученных концентрациях находится в устойчивой димерной форме и титруется, как четырехосновная кислота. Обсуждена возможная природа водородных и межмолекулярных связей.

Найдены критические точки растворов яблочной кислоты по кривым титрования, значения которых могут использоваться при интегральном контроле качества вин.

Литература

1. Amann. R. Wie die Sauerung sensorisch ankommt // *Bad. Winzer*. 2010. № 9. P. 15-17.
2. Delfini P., Bosia D., Martella M., Pagliara A., Gaia P., Ambro S., Moriondo G., Pradz G. Experiments of acidification of musts and wines with DL-malic, DL-lactic acid and L (+) tartaric acid // *Bul. O.I.V.* 2001 / Vol. 74, № 841/842. P. 160-199.
3. Kucerova R., Cepicka J. Maloacid fermentation in the course of wine formation // *Czech J. Food Sc.* 1998. Vol. 16, № 1. P. 15-18.
4. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines // *Trends in Food Science and Technology*. 2012. Vol. 28 (1). P. 52-59.
5. 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.
6. 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.
7. Tita O., Bulancea M., Pavelescu D. 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. Kučerová J., Široky J. Study of changes organic acids in red wines during malolactic fermentation // *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendel. Brun.* 2014. № 59 (5). Vol. 145–150.
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. Курский В.Ф., Щелочков А.Г., Надвидова Б.Б. Криминалистическая оценка состава органических кислот и плодово-ягодных вин различных производителей // *Современные проблемы криминалистики и судебной экспертизы (Саратов, 18 марта 2015 г.): материалы всероссийской научно-практической конференции, посвященной 85-летию профессора В.С. Митричева*. Саратов: Саратовский источник, 2015. С. 111-115.
11. Кишковская С.Ф. Регулирование титруемой кислотности в виноградном сусле, мезге и виноматериалах // *Виноделие и виноградарство*. 2004. № 4. С. 31-32.
12. Агеева Н.М., Марковский М.Г. Регулирование титруемой кислотности в виноградном сусле, мезге и виноматериалах (бактериальный и дрожжевой метод кислотопонижения) // *Виноделие и виноградарство*. 2006. № 3. С. 16-17.
13. Sigler J., Krebs H., Zimmermann T., Amann R., Hug K., Stukenbrock L. Onologische Versuche im Herbst 2010 // *Bad. Winzer*. 2011. N 8. P. 18-21.
14. Danilewicz John C. Role of Tartaric and Malic Acids in Wine Oxidation // *J. Agric. Food Chem.* 2014. Vol. 62 (22). P. 5149–5155.
15. 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.
16. 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.

17. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Гузик Т.В. Оптимизация потенциометрического титрования кислот электрохимически генерированным основанием // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2012. № 1. С. 64-68.

18. Шелудько О.Н., Гугучкина Т.И., Стрижов Н.К., Брагина А.И. Кулонометрическое титрование в виноделии // Виноделие и виноградарство. 2009. № 4. С. 19-21.

19. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Малышев А.М., Кильдишов П.Г. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 18.

20. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984. 167 с.

21. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Брагина А.И., Ильина Л.Ф. Механизм диссоциации щавелевой кислоты и ее гомологов в водных растворах сильных электролитов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2013. № 3 (175). С. 43-49.

22. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Гузик Т.В., Халявко В.Ю. Протолитические равновесия в водных растворах при образовании объемных бициклов янтарной кислоты // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2013. № 2-3. С. 41-44.

23. Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Динисламов Р.Р., Ястребов М.А. О поведении гомологов янтарной кислоты и их солей в водных растворах // 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. Delfini P., Bosia D., Martella M., Pagliara A., Gaia P., Ambro S., Moriondo G., Pradz G. Experiments of acidification of musts and wines with DL-malic, DL-lactic acid and L (+) tartaric acid // Bul. O.I.V. 2001 / Vol. 74, № 841/842. P. 160-199.

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

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

5. 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.

6. 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.

7. Tita O., Bulancea M., Pavelescu D. 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. Kučerová J., Široky J. Study of changes organic acids in red wines during malolactic fermentation // Acta Univ. Agric. Silvic. Mendel. Brun. 2014. № 59 (5). Vol. 145-150.

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. Kurskij V.F., Shchelochkov A.G., Nadvidova B.B. Kriminalisticheskaya ocenka sostava organicheskikh kislot i plodovo-yagodnyh vin razlichnyh proizvoditelej // Sovremennye problemy kriminalistiki i sudebnoj ekspertizy (Saratov, 18 marta 2015 g.): materialy vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj 85-letiyu professora V.S. Mitricheva. Saratov: Saratovskij istochnik, 2015. S. 111-115.

11. Kishkovskaya S.F. Regulirovanie titruemoj kislotnosti v vinogradnom susle, mezge i vinomaterialah // Vinodelie i vinogradarstvo. 2004. № 4. S. 31-32.

12. Ageeva N.M., Markovskij M.G. Regulirovanie titruemoj kislotnosti v vinogradnom susle, mezge i vinomaterialah (bakterial'nyj i drozhzhevoj metod kislotoponizheniya) // Vinodelie i vinogradarstvo. 2006. № 3. S. 16-17.

13. Sigler J., Krebs H., Zimmermann T., Amann R., Hug K., Stukenbrock L. Onologische Versuche im Herbst 2010 // Bad. Winzer. 2011. N 8. P. 18-21.

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

15. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K. Matematicheskie modeli opisaniya protoliticheskikh ravnovesij v vodnyh rastvorov vinnoj kisloty v prisutstvii sil'nyh elektrolitov // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2016. № 1 (349). S. 103-106.

16. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K. Issledovanie protoliticheskogo ravnovesiya v vodnyh rastvorah vinnoj kisloty s cel'yu ocenki ee vliyanija na kachestvo vin // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2016. № 1 (349). S. 10-14.

17. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Guzik T.V. Optimizaciya potenciometričeskogo titrovaniya kislot elektrohimičeski generirovannym osnovaniem // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Seriya: Estestvennye nauki. 2012. № 1. S. 64-68.

18. Shelud'ko O.N., Guguchkina T.I., Strizhov N.K., Bragina A.I. Kulonometricheskoe titrovaniye v vinodelii // Vinodelie i vinogradarstvo. 2009. № 4. S. 19-21.

19. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Malyshev A.M., Kil'dishov P.G. Avtomatizaciya izmereniya koncentracii kislot s ispol'zovaniem elektrohimičeski generirovannogo osnovaniya // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2008. T. 74. № 10. S. 18.

20. Agasyan P.K., Hamrakulov T.K. Kulonometricheskij metod analiza. M.: Himiya, 1984. 167 s.

21. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Bragina A.I., Il'ina L.F. Mekhanizm dissociacii shchavelevoj kisloty i ee gomologov v vodnyh rastvorah sil'nyh elektrolitov // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Seriya: Estestvennye nauki. 2013. № 3 (175). S. 43-49.

22. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Guzik T.V., Halyavko V.Yu. Protoliticheskie ravnovesiya v vodnyh rastvorah pri obrazovanii ob'emnyh biciklov yantarnoj kisloty // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya. 2013. № 2-3. S. 41-44.

23. Shelud'ko O.N., Strizhov N.K., Dinislamov R.R., Yastrebov M.A. O povedenii gomologov yantarnoj kisloty i ih solej v vodnyh rastvorah // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Seriya: Estestvennye nauki. 2012. № 2. S. 57-60.