«Магарач». Виноградарство и виноделие. 2026;28(1):37-45
Magarach. Viticulture and Winemaking. 2026;28(1):37-45

УДК 663.256+253.4

ОРИГИНАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Моделирование распределения форм диоксида серы в винной среде

Тимофеев Р.Г.✉, **Вьюгина М.А.**

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

✉Russ1970@mail.ru

Аннотация. Статья посвящена проблеме количественной оценки содержания молекулярной формы диоксида серы в вине. Целью работы являлась разработка усовершенствованной физико-химической модели распределения форм диоксида серы с учётом температуры и состава винной среды. Показано, что применяемая в современном виноделии модель Усселио-Томассета, основанная исключительно на кислотно-основном равновесии сернистой кислоты, не позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое сохранение или увеличение доли молекулярного диоксида серы при повышении температуры вина. В работе использованы методы термодинамического и математического моделирования, учитывающие температурную зависимость констант диссоциации сернистой кислоты и обратимое связывание диоксида серы компонентами винной матрицы. Предложена усовершенствованная математическая модель, описывающая распределение диоксида серы в винной среде, которая, помимо кислотно-основного равновесия в рамках модели Усселио-Томассета, учитывает влияние объёмной доли этилового спирта и ионной силы, а также перераспределение свободной и связанной форм диоксида серы при изменении температуры. Полученные результаты создают методологическую основу для оптимизации режимов сульфитации и управления микробиологической устойчивостью винопродукции на основе параметров вина, поддающихся определению в лабораторных условиях.

Ключевые слова: виноделие; микробиальная стабильность; сернистая кислота; диссоциация; связывание; кислотно-основное равновесие.

Для цитирования: Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Моделирование распределения форм диоксида серы в винной среде // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2026;28(1):37-45.

ORIGINAL RESEARCH

Modeling distribution of sulfur dioxide forms in wine medium

Timofeev R.G.✉, **Vyugina M.A.**

NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

✉Russ1970@mail.ru

Abstract. The article addresses the problem of quantitative assessment of the molecular sulfur dioxide content in wine. The aim of research was to develop an improved physicochemical model describing sulfur dioxide distribution, taking into account temperature and composition of wine medium. It is demonstrated that the Usseglio-Tomasset model, commonly applied in modern winemaking and based exclusively on acid-base equilibrium of sulfurous acid, fails to explain the experimentally observed preservation or increase in the fraction of molecular sulfur dioxide with wine temperature increasing. The study employs thermodynamic and mathematical modeling approaches that account for the temperature dependence of sulfurous acid dissociation constants, and the reversible binding of sulfur dioxide by wine matrix components. An improved mathematical model describing sulfur dioxide distribution in wine medium is proposed; in addition to the acid–base equilibrium framework of the Usseglio-Tomasset model, it incorporates the effects of ethanol volume fraction, ionic strength, and the temperature-induced re-distribution between free and bound sulfur dioxide forms. The obtained results provide a methodological basis for optimizing sulfitation regimes, and managing the microbiological stability of wine products using wine parameters that can be determined under laboratory conditions.

Key words: winemaking; microbial stability; sulfurous acid; dissociation; binding; acid-base equilibrium.

For citation: Timofeev R.G., Vyugina M.A. Modeling distribution of sulfur dioxide forms in wine medium. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2026;28(1):37-45 (*in Russian*).

Введение

Диоксид серы (SO_2) закрепился как основной консервант, позволяющий увеличить срок хранения, защитить вино от окислительных процессов и роста микроорганизмов [1-3]. SO_2 избирательно подавляет развитие бактерий, вызывающих порчу вина (*Lactobacillus, Pediococcus, Leuconostoc*), а также аэробных дрожжей *Candida pulcherrima, Kloeckera apiculata, Pichia, Rhodotorula*, при этом культурные штаммы *Saccharomyces cerevisiae* демонстрируют более высокую устойчивость [4, 5]. Устойчивость некоторых микроорганизмов, например, *Saccharomyces bailii* связана с наличием специфических генетических механизмов, обеспечивающих активный транспорт сульфитов и их биотрансформацию [5]. Основной механизм антимикробного действия SO_2 связан с ингибированием ферментов гликолиза и блокированием образования ацетил-коэнзима-А вследствие взаимодействия с тиоловыми группами ферментов [5-7]. Эта реакция обратима, и наличие серосодержащих аминокислот (глутатион, цистеин) может снижать его токсичность, что объясняет устойчивость отдельных дрожжевых штаммов к SO_2 [8, 9].

© Тимофеев Р.Г.,
Вьюгина М.А., 2026

Молекулярный SO_2 обладает значительно большей биоцидной активностью по сравнению с его ионными формами (бисульфитами и сульфитами) [1-3]. Это вызвано свободной диффузией молекулярной формы через мембраны клеток ввиду отсутствия у неё заряда, обуславливающего электростатическое отталкивание ионных форм диоксида серы внешним липидным бислоем микроорганизмов, также заряженным отрицательно [1, 10, 11]. В связи с этим количественная оценка содержания молекулярной формы SO_2 приобретает особое значение при расчёте доз сульфитации, прогнозировании биологической устойчивости вин и оптимизации технологических параметров процессов в виноделии. Оптимальные концентрации молекулярного SO_2 (мг/дм^3), согласно данным литературы [12], для различных технологических ситуаций приведены в табл.1.

Согласно современным представлениям [1, 2, 13], диоксид серы в винопродукции представлен сернистой кислотой и находится в двух основных формах – свободной (F) и связанной (B) с компонентами вина. Их сумма образует общее содержание сернистой кислоты (**T**):

$$\mathbf{T} = F + B. \quad (1)$$

Свободная форма SO_2 представлен раствором сернистой кислоты (H_2SO_3) в виде молекулярной $SO_2 \cdot H_2O$ и её ионных форм HSO_3^- и SO_3^{2-}. Молекулярная форма – это гидрат сернистого ангидрида ($SO_2 \cdot 7H_2O$), который, по сути, является растворённым в воде сернистым газом [14, 15].

Общепринятый расчёт содержания молекулярного SO_2 и доз сульфитации для обеспечения микробиальной устойчивости вин основан на работах Усселио-Томассета [16, 17] и широко применяется в европейском виноделии с конца 1970-х гг. для оценки антимикробной активности SO_2 в зависимости от pH [18].

Рассмотрим математическую модель распределения свободного SO_2, лежащую в основе метода Усселио-Томассета [17] для расчёта доли молекулярной формы, а также возникающие при её применении противоречия.

При растворении диоксида серы в водной среде, которой является и вино, образуется сернистая кислота:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Образующаяся сернистая кислота является слабой двухосновной кислотой, однако в условиях винной среды (pH 2,8–4,0) практическое значение имеет первая ступень диссоциации:

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

Вторая ступень

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$$

Таблица 1. Рекомендуемые уровни молекулярного SO_2 в виноделии

Table 1. Recommended molecular SO_2 concentrations for winemaking applications

Технологическая цель/действие	Молекулярный SO_2, мг/дм^3
Подавление роста *Brettanomyces*	0,30
Бактериостатический эффект	0,40
Биоцидное действие на *Brettanomyces*	0,50–0,80
Противогрибковое и бактерицидное действие	0,60–0,82
Биоцидное действие на молочнокислые бактерии	0,60
Биоцидное действие на уксуснокислые бактерии	0,90
Рыночная реализация (коммерческие вина)	0,40–0,60
Хранение виноматериалов	0,50–0,80
Розлив сухих белых вин	0,40–0,80
Розлив сухих красных вин	0,30–0,60
Розлив сладких вин	0,80–1,20
Порог мутагенного действия	1,20
Порог органолептического восприятия	2,00

характеризуется крайне малой константой диссоциации и в условиях винной среды практически не реализуется, вследствие чего концентрацией ионов SO_3^{2-} можно пренебречь [12, 15].

Константа первой ступени диссоциации сернистой кислоты в воде при +20 °C составляет [13]:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,54 \times 10^{-2}. \quad (2)$$

На практике часто используют величину pK_a (показатель константы диссоциации), которая определяется выражением (3), и для нашего случая будет равна:

$$pK_{a1} = -\lg K_{a1} = 1,81. \quad (3)$$

Проанализируем математическую модель распределения диоксида серы по формам в зависимости от концентрации ионов водорода. Для этого обозначим суммарную концентрацию свободной сернистой кислоты через F, включающую обе формы

$$F = [H_2SO_3] + [HSO_3^-]. \quad (4)$$

Тогда доля диссоциированной формы α может быть выражена как

$$\alpha = \frac{[HSO_3^-]}{F}. \quad (5)$$

Соответственно, доля недиссоциированной (молекулярной) формы (β) составит

$$\beta = \frac{[H_2SO_3]}{F} = 1 - \alpha. \quad (6)$$

Из уравнения (2), подставляя выражения (5) и (6), получаем

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot \alpha F}{\beta F} = \frac{[H^+]\alpha}{\beta}, \quad (7)$$

откуда:

$$\alpha = \frac{K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}}; \quad (8)$$

$$\frac{[H\ ]}{[H\ ]\ _{a}} \quad (9)$$

Таким образом, доля молекулярной формы сернистой кислоты β является однозначной функцией концентрации ионов водорода $[H^+]$.

Величина pH определяется логарифмическим соотношением $pH = -\lg[H^+]$, а концентрация ионов водорода (моль/дм^3) вычисляется как:

$$[H^+] = 10^{-pH}. \quad (10)$$

Подставив в (9) выражения (3) и (10), после преобразований получим формулу для вычисления доли молекулярной формы диоксида серы в зависимости от pH среды:

$$\beta = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a1}}}. \quad (11)$$

Зависимость доли молекулярной формы диоксида серы в процентах от общего содержания свободной формы диоксида серы представлена на рис.

Как видно из рисунка, при повышении pH с 3,0 до 4,0 доля молекулярного SO_2 при неизменном содержании свободной формы снижается в 10 раз, что подчёркивает важность проблемы поддержания низкого pH винной среды для обеспечения микробиологической стабильности при применении SO_2.

Умножением доли молекулярной формы β на массовую концентрацию свободного диоксида серы F получаем выражение для массовой концентрации молекулярного SO_2 как функции pH и F:

$$f_{mol}(pH, F) = \frac{F}{1 + 10^{pH - pK_{a1}}}. \quad (12)$$

Уравнение (12) положено в основу метода Усселио-Томассета для вычисления необходимого уровня свободного SO_2 для обеспечения микробиальной защиты вина.

Например, при $pH = 3{,}2$ и $pK_{a1} = 1{,}81$ доля молекулярного диоксида серы составит

$$\beta = \frac{1}{1 + 10^{(3{,}2 - 1{,}81)}} = \frac{1}{1 + 24{,}5} \approx 0{,}039.$$

Таким образом, при $pH = 3{,}2$ около 3,9 % свободного SO_2 находится в молекулярной форме,

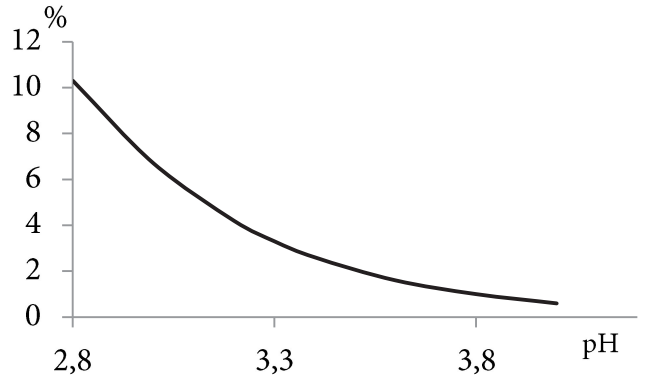


Рис. Доля молекулярного SO_2 (%) в свободном SO_2 в зависимости от pH вина

Fig. Fraction of molecular SO_2 (%) in free SO_2 as a function of wine pH

которая и определяет его антимикробную активность; при этом расчёты относятся к водному раствору сернистой кислоты при 20 °C.

При повышении температуры константа диссоциации возрастает, что приводит к уменьшению показателя pK_{a1}. Например, при 30°C значение pK_{a1} составляет 1,68, а рассчитанное по формуле (11) значение β при $pH = 3{,}2$ равно 0,029 против 0,039 при 20 °C. Однако, как отмечает ряд исследователей [12, 19], в винах зачастую наблюдается увеличение доли молекулярного SO_2 с ростом температуры, что противоречит предсказаниям данной модели.

Таким образом, использование модели Усселио-Томассета без учета влияния состава виноградукции на константу диссоциации сернистой кислоты и на равновесие между свободной и связанной формами SO_2 приводит к искажению расчетных данных о содержании молекулярной формы. Это, в свою очередь, может вызывать завышение дозы диоксида серы по сравнению с реально необходимой для обеспечения микробиологической стабильности вина. Ограниченность применимости модели в её классическом виде особенно актуальна в условиях ужесточения нормативов по содержанию и использованию SO_2 в органическом виноделии.

Целью нашей работы явилась разработка методологических подходов и усовершенствованной математической модели распределения форм диоксида серы в винной среде, учитывающей влияние температуры и состава среды, а также перераспределение свободной и связанной форм диоксида серы для более адекватной оценки содержания его молекулярной формы.

Объекты и методы исследований

Объектом исследования выступили процессы распределения форм диоксида серы в винной среде и термодинамические параметры, определяю-

щие равновесие между молекулярной, свободной и связанной формами SO_2.

Методика исследований включала аналитические и расчетные методы. Определение общего, свободного и связанного диоксида серы проводили по ГОСТ 32115–2013 – Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы. Контроль pH осуществляли потенциометрически в соответствии с ГОСТ 26188-2016 – Продукты переработки фруктов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Метод определения pH.

Для математического моделирования использовали методы термодинамических расчётов, реализованные в программной среде Microsoft Excel. Расчёты проводились на основе уравнений кислотно-основного равновесия сернистой кислоты ($H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$) с использованием литературных данных о константах диссоциации и энтальпий реакций. Влияние температуры, содержания этанола и ионной силы среды учитывали в рамках уравнений Вант-Гоффа и Дебая-Хюккеля.

Информационный анализ включал изучение отечественных и зарубежных публикаций, посвящённых определению форм диоксида серы, методам оценки кислотно-основных равновесий и модели Усселио-Томассета. Сопоставление расчётных и литературных данных позволил оценить применимость существующих моделей для вин различного состава и предложить уточнённые зависимости, учитывающие реальное поведение SO_2 при изменении температуры. Численные оценки параметров моделей были получены путем обработки экспериментальных данных, ранее полученных авторами на реальных винах различного состава, включая вина из винограда белых и красных европейских технических сортов.

Результаты исследования

Из термодинамики известно, что соотношение между изменением константы равновесия и температурой подчиняется уравнению Вант-Гоффа [20, с. 212]:

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \qquad (13)$$

Интегрируя, получаем зависимость константы равновесия от температуры:

$$\ln\left(\frac{K_a(T)}{K_a(T_0)}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \qquad (14)$$

или в pK_a – виде:

$$pK_a(T) = pK_a(T_0) + \frac{\Delta H^\circ}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \qquad (15)$$

где R=8,3145 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; T, T_0 – абсолютные температуры (°К); ΔH° – энтальпия диссоциации (обычно положительная, т.е. реакция эндотермична); 2,303 – коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному.

Таблица 2. Энтальпия диссоциации и pK_a сернистой кислоты в воде

Table 2. Enthalpy of dissociation and pK_a of sulfurous acid in water

Реакция	ΔH°, кДж/моль	T_0 (К)	$pK_{a1}(T_0)$
$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-(K_{a1})$	+17,5	293,15	1,81
$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}(K_{a2})$	+22,0	293,15	7,2

Согласно литературным данным [21, 22], энтальпия диссоциации сернистой кислоты (H_2SO_3) в водной среде составляет примерно (–3,5...–6,0) ккал·моль$^{-1}$, что указывает на её сравнительно низкую термодинамическую устойчивость и значительное влияние гидратации на равновесие диссоциации. Исходные данные для расчёта температурной зависимости констант диссоциации сернистой кислоты приведены в табл. 2.

Этанол снижает диэлектрическую проницаемость (ε) раствора, что повышает энергию ионизации и, следовательно, увеличивает pK_a (ослабляет кислотность) [23]. Рост ионной силы приводит к снижению pK_{a1}, облегчая диссоциацию и уменьшая долю молекулярной формы SO_2. Влияние ионной силы I на pK_{a1} сернистой кислоты удовлетворительно описывается зависимостью вида $\sqrt{I}$, что соответствует предельному закону Дебая–Хюккеля для активности ионов [24]. Для вин с 0–20 % об. этанола можно ввести эмпирическую поправку на содержание этанола и ионную силу [13, 17]:

$$pK_{a1}(\text{wine}) = pK_{a1}(\text{water}) + \alpha_E \cdot C_E - \beta_I\sqrt{I}, \qquad (16)$$

где C_E – объемная доля этанола, $\alpha_E \approx 0{,}02$ на 1 % об.; β_I = 0,045; I – ионная сила вина, которая, по разным данным, варьирует от 0,03 М [13] до 0,08 М [13,17].

В этом случае зависимость $pK_a(T)$ можно записать как:

$$pK_a(T) = pK_a(T_0) + \frac{\Delta H^\circ}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \alpha_E \cdot C_E - \beta_I\sqrt{I}, \qquad (17)$$

где C_E – объемная доля этанола, %; I – ионная сила раствора; α_E и β_I – эмпирические коэффициенты, отражающие влияние этанола и ионной силы соответственно.

Для расчетов мы брали усредненное значение I=0,04.

После подстановки численных значений в формулу (17) получим следующее выражение для оценки влияния температуры, содержания этанола на константу диссоциации сернистой кислоты

Таблица 3. Расчётные значения pK_{a1} и доли молекулярной формы сернистой кислоты (β×100) в водно-этанольных средах при различных температурах при pH=3,2

Table 3. Calculated pK_{a1} values and the fraction of molecular sulfurous acid (β×100) in water-ethanol media at different temperatures (pH = 3.2)

t (°C)	Вода		Вино 12,0 % об., *I*=0,04		Вино 20,0 % об., *I*=0,04	
	pK_{a1}	β×100	pK_{a1}	β×100	pK_{a1}	β×100
0	2,04	6,45	2,19	8,87	2,35	12,33
5	1,98	5,66	2,13	7,81	2,29	10,91
10	1,92	4,99	2,07	6,90	2,23	9,68
15	1,86	4,41	2,01	6,12	2,17	8,61
20	1,81	3,91	1,96	5,44	2,12	7,68
25	1,76	3,49	1,91	4,85	2,07	6,87
30	1,71	3,11	1,86	4,34	2,02	6,16
35	1,66	2,79	1,81	3,90	1,97	5,54
40	1,61	2,51	1,76	3,51	1,92	5,00
45	1,57	2,27	1,72	3,17	1,88	4,52
50	1,52	2,05	1,67	2,87	1,83	4,10
55	1,48	1,86	1,63	2,61	1,79	3,72
60	1,44	1,69	1,59	2,37	1,75	3,39

вине:

$$pK_a(T, C_E) = 1,81 + \frac{17500}{2,303 \cdot 8,3145}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293,15}\right) + \\ + \alpha_E \cdot C_E - 0,45\sqrt{0,04}. \quad (18)$$

Расчетные значения показателя константы равновесия реакции диссоциации первой ступени сернистой кислоты при разных температурах для воды, столового вина и крепленого вина, вычисленные по формуле (18), приведены в табл. 3. Там же приведены вычисленные по формуле (11) соответствующие значения доли молекулярной формы диоксида серы при *pH*=3,2.

Как видно из табл. 3, модель Усселио-Томассета, построенная на основании константы диссоциации сернистой кислоты в воде, с одной стороны, дает заниженные оценочные значения доли молекулярной формы диоксида серы, что может в ряде случаев привести к излишней сульфитации, а во-вторых, учет влияния этилового спирта все равно не объясняет увеличение доли молекулярной формы диоксида серы при повышении температуры вина, которое отмечают ряд исследователей [12, 19].

Учтем теперь влияние температуры на изменение молекулярной формы диоксида серы за счет перераспределения свободной и связанной форм диоксида серы.

Связанная форма SO_2 формируется в результате обратимых реакций сернистой кислоты с компонентами вина, содержащими карбонильную группу (>C=O). Основными сульфитосвязывающими компонентами являются альдегиды, кетоны, сложные эфиры, амиды и карбоновые кислоты [13]. Некоторый вклад в связывание сернистой кислоты вносят также моносахара, в частности глюкоза и арабиноза, а также фенольные соединения, обладающие карбонильными фрагментами в своей структуре [13]. В общем виде образование связанной формы может быть описано следующим уравнением реакции:

$$R-CH=O + H_2SO_3 \underset{k-}{\overset{k+}{\rightleftharpoons}} R-CHOH-HSO_3.$$

Обратимый характер данной реакции приводит к установлению равновесия, при котором соотношение концентраций компонентов при фиксированной температуре определяется отношением констант скоростей прямого и обратного процессов образования и распада продуктов связывания сернистой кислоты *K*.

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[R-CHOH-HSO_3]}{[R-CH=O]\cdot[H_2SO_3]}. \quad (19)$$

Это приводит к образованию связанной формы SO_2 (*B*), которая теперь не участвует в антиоксидантной и антимикробной роли диоксида серы. С другой стороны, если рассматривать сульфитосвязывающие компоненты вина как потенциальный субстрат для окисления, то связывая карбо-

нильные группы, сернистая кислота защищает их самих от окисления [11].

Ранее нами было показано [14], что данное равновесие хорошо описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, приведенным ниже:

$$\frac{1}{[SO_2]_B} = \frac{1}{A} + \frac{1}{A \cdot K \cdot [SO_2]}, \quad (20)$$

где A – молярная концентрация SO_2-связывающих компонентов вина, $K = k_1/k_{-1}$ константа равновесия реакции связывания сернистой кислоты компонентами вина. Тогда количество связанного диоксида серы можно выразить в следующем виде:

$$[SO_2]_B = [R-CHOH-HSO_3] = A \cdot \frac{K \cdot [SO_2]}{1 + K \cdot [SO_2]}. \quad (21)$$

Если перейти к массовым концентрациям и пересчитать концентрацию SO_2-связывающих компонентов A и константу K на сернистую кислоту, то получим выражение:

$$B = a_m \cdot \frac{K \cdot F}{1 + K \cdot F}, \quad (22)$$

где K – константа связывания диоксида серы, a_m – концентрация сульфитосвязывающих компонентов в пересчете на максимальное количество SO_2, которое теоретически может быть связано с компонентами вина, мг/дм^3.

Подставив полученное выражение (22) для B в формулу (1), получим

$$\mathbf{T} = F + a_m \frac{KF}{1 + KF}. \quad (23)$$

Выразим F через **T** в чистом виде, для чего преобразуем выражение (23) к следующему виду:

$$KF^2 + F(1 + a_m K - \mathbf{T}K) - \mathbf{T} = 0. \quad (24)$$

Решив квадратное уравнение относительно F, получим выражение для свободной части диоксида серы как функцию его общего содержания в вине:

$$F = \frac{(\mathbf{T}K - 1 - a_m K) \pm \sqrt{(1 + a_m K - \mathbf{T}K)^2 + 4K\mathbf{T}}}{2K}. \quad (25)$$

Берем положительный корень, поскольку концентрация не может быть отрицательной, тогда после подстановки выражения (25) для F в формулу (12) получим выражение для концентрации молекулярной формы SO_2, выраженную через общее содержание диоксида серы в вине T:

$$f_{\text{mol}}(pH, \mathbf{T}, a_m, K) = \frac{\left[(\mathbf{T}K - 1 - a_m K) + \sqrt{(1 + a_m K - \mathbf{T}K)^2 + 4K\mathbf{T}}\right.}{2K\left(1 + 10^{(pH - pK_a)}\right)} \quad (26)$$

Учтем теперь зависимость константы связывания от температуры. Физически, константа связывания K описывает равновесие:

$$SO_2 + R_i \rightleftharpoons R_i - SO_2,$$

где R_i – органическая молекула (например, ацетальдегид, α-кетокислота и т.д.).

Она выражается через отношение скоростей связывания $k_{on}(T)$ и распада $k_{off}(T)$ комплекса:

$$K(T) = \frac{k_{\text{on}}(T)}{k_{\text{off}}(T)}. \quad (27)$$

Используя уравнение Аррениуса для скоростей связывания и распада, можно записать:

$$K_{on}(T) = A_{on} - e^{E_{\text{on}}}/(RT),\ K_{off}(\text{T}) = A_{\text{off}} - e^{E_{\text{off}}}/(RT), \quad (28)$$

где k – константа скорости образования или распада комплекса; A – предэкспоненциальные множители для соответствующих процессов, отражающие частоту эффективных столкновений и ориентационный фактор; E – энергия активации соответствующего процесса, Дж·моль$^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная (8,3145 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$); T – абсолютная температура, К.

Подставив (28) в (27) и обозначив $\Delta H_{bind} = E_{on} - E_{off}$, получаем:

$$K(T) = K_0\, e^{-\Delta H_{\text{bind}}/(RT)}, \quad (29)$$

или в логарифмической форме (аналог уравнения Вант-Гоффа):

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta H_{\text{bind}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \quad (30)$$

где ΔH_{bind} – энергия (энтальпия) связывания диоксида серы сульфитосвязующим компонентом, определена как разность энергий активации прямой и обратной реакции связывания. Численные значения энтальпии связывания SO_2 сульфитосвязующим компонентами вина по данным различных источников приведены в табл. 4.

С учётом уравнения Вант-Гоффа для каждой индивидуальной константы можно записать:

$$K_i(T) = K_i(T_0)\exp\left[-\frac{\Delta H_{\text{bind},i}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (31)$$

Поскольку в вине присутствует множество соединений, способных образовывать комплексы с SO_2, каждая со своей константой связывания $K_i(T)$ и концентрацией a_{mi}, то целесообразно ввести понятие эффективной константы связывания, учитывающей совокупный эффект этих взаимодействий:

$$K_{\text{eff}}(T) = \frac{\sum_i a_{m_i} K_i(T)}{\sum_i a_{m_i}}, \quad (32)$$

тогда выражение для суммарной эффективной константы связывания будет выглядеть так:

Таблица 4. Энтальпии связывания диоксида серы основными сульфитосвязующим компонентами вина ΔH_{bind}

Table 4. Binding enthalpies of sulfur dioxide with basic sulfite-binding components of wine ΔH_{bind}

Наименование сульфитосвязывающего компонента	ΔH_{bind}, Дж·моль$^{-1}$	Комментарий, источник
Ацетальдегид	–40 ... –45	главный компонент жестко связанный с SO_2; сильная реакция при pH > 3,5 [25, 27]
α-Кетоглутаровая кислота	–25 ... –30	умеренное связывание; чувствительно к pH [25]
Пировиноградная кислота	–28 ± 3	схожее с α-КГК поведение [25]
Глюкоза, Альдоза	–15 ... –20	слабое связывание из-за низкой доли открытой формы [26]
Глиоксаль, метилглиоксаль	–35 ... –40	реакция обратима, но заметна при хранении [27, 29]
Фенольные соединения (катехин, кверцетин)	–25 ... –35	ослабляется при высоком этаноле [28]
Кетоны (ацетон, 2-бутанон)	–20 ... –25	малая реакционная способность [25, 27]
Сложные эфиры (этиллактат, изоамиловый эфир)	–10 ... –15	незначимое связывание [28]
Амиды (ацетамид, аминокислоты)	–15 ... –20	слабое связывание [28]
Карбоновые кислоты (винная, яблочная)	–12 ... –18	в основном физическое удержание [28]

Примечание. Отрицательные значения $\Delta H°$ указывают на экзотермический характер реакций связывания диоксида серы компонентами вина; с повышением температуры равновесие смещается в сторону разрушения комплексов

$$K_{\text{eff}}(T) = \frac{\sum_i a_{m_i} K_i(T_0) \exp\left[-\frac{\Delta H_{\text{bind},i}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]}{\sum_i a_{m_i}}. \quad (33)$$

Эта величина отражает средневзвешенную способность винной матрицы удерживать диоксид серы. Чем выше доля соединений с большой $K_i(T)$, тем сильнее связывается SO_2 при данной температуре. При нагревании (повышении T) все $K_i(T)$ снижаются, но не одинаково: чем выше энергия связывания $\Delta H_{bind,i}$, тем сильнее температурный спад вызванный данным соединением.

$K_{eff}(T)$ служит удобным параметром для практических расчётов в модели (вместо индивидуальных K_i), а его зависимость от температуры и состава вина можно аппроксимировать экспонентой:

$$K_{eff}(T) = K_{eff}(T_0)\, e^{-\gamma(T-T_0)}. \quad (34)$$

Параметр температурной чувствительности γ можно определить экспериментально по измерениям K_{eff} (с точностью до определения соответствует константе связывания сернистой кислоты К компонентами вина в формуле (22) при двух различных температурах T_1 и T_2 по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{\ln K_{\text{eff}}(T_1) - \ln K_{\text{eff}}(T_2)}{T_2 - T_1}. \quad (35)$$

Таким образом, γ характеризует интегральную температурную чувствительность процессов связывания SO_2 в винной среде и определяется её составом. В ходе собственных экспериментальных исследований, выполненных на винах усреднённого состава, нами установлено, что для сухих белых вин $\gamma \approx 0{,}018 K^{-1}$, тогда как для красных вин $\gamma \approx 0{,}012 K^{-1}$, что отражает различия в природе и концентрации сульфитосвязывающих компонентов.

Модельные расчёты показывают, что при достаточно высокой температурной чувствительности эффективной константы связывания $\gamma = \geq 0{,}025 °K^{-1}$ снижение степени связывания SO_2 начинает доминировать над термодинамическим смещением кислотного равновесия сернистой кислоты. В результате доля молекулярной формы SO_2 возрастает с температурой за счет увеличения содержания свободной ее формы из-за разрушения связанной формы диоксида серы, что принципиально не описывается классическим уравнением Усселио-Томассета.

Выводы

Разработана математическая модель, описывающая содержание молекулярной формы диоксида серы как функцию состава винопродукции, температуры и *pH* с учётом обратимого связывания SO_2 компонентами винной матрицы. Модель учитывает, что распределение форм SO_2 определяется не

только кислотно-основным равновесием в рамках модели Усселио-Томассета, но и температурно-зависимыми процессами связывания SO_2, которые могут быть формализованы в рамках термодинамического подхода.

Предложенная модель развивает классическую модель Усселио-Томассета за счёт учёта перераспределения свободной и связанной форм диоксида серы при изменении температуры.

Содержание молекулярного SO_2 оценивается экспериментально измеряемыми параметрами вина: *pH*, температура, суммарное содержание SO_2, этанол, ионная сила и эффективная константа связывания $K_{eff}(T)$, что позволяет исключить эмпирические поправки, специфичные для отдельных категорий вин.

Представленный подход формирует методологическую основу для количественной оценки содержания молекулярной формы диоксида серы в винной среде и создает предпосылки для последующих экспериментальных и теоретических исследований, направленных на уточнение параметров модели с целью оптимизации режимов сульфитации винопродукции для обеспечения ее микробиальной стабильности.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках комплексной темы 5Ф-Магарач.11.

Financing source

The work was performed within the framework of a comprehensive research topic 5F-Magarach.11.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы / References

1. Henderson P. Sulfur dioxide: Science behind this antimicrobial, anti-oxidant wine additive. Practical Winery & Vineyard. 2014;95(1A):54-60.
2. Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E. The role of sulfur dioxide in winemaking. Principles and Practices of Winemaking. New York: Springer+Business Media, Inc. 1999:448-470. DOI 10.1007/978-1-4757-6255-6.
3. Ough C.S., Were L. Sulfur dioxide and sulfites. In: Davidson P.M., Sofos I.N., Branson (eds.) Antimicrobials in Food. 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2005:143-167.
4. Танащук Т.Н., Шаламитский М.Ю., Загоруйко В.И., Семенова К.А., Иванова Е.В., Кишковская С.А. Влияние диоксида серы на рост природных штаммов молочнокислых бактерий вина // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2022;24(4):381-386. DOI 10.34919/IM.2022.88.74.012.

   Tanashchuk T.N., Shalamitsky M.Yu., Zagoruiko V.I., Semenova K.A., Ivanova E.V., Kishkovskaya S.A. The effect of sulfur dioxide on the growth of original strains of lactic acid bacteria in wine. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2022;24(4):381-386. DOI 10.34919/IM.2022.88.74.012 (*in Russian*).
5. Divol B., du Toit M., Duckitt E. Surviving in the presence of sulphur dioxide: strategies developed by wine yeasts. Applied Microbiology and Biotechnology. 2012;95(3):601-613. DOI 10.1007/s00253-012-4186-x.
6. Swiegers J.H., Bartowsky E.J., Henschke P.A., Pretorius I.S. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. Australian Journal of Grape and Wine Research. 2005;11(2):139-173. DOI 10.1111/j.1755-0238.2005.tb00285.x.
7. Capece A., Romano P. Yeasts and their metabolic impact on wine flavour. Yeasts in the Production of Wine. Springer New York, NY. 2019:43-80. DOI 10.1007/978-1-4939-9782-4_2.
8. Bachhawat A.K., Yadav A.K. Metabolic pathways as drug targets: targeting the sulphur assimilatory pathways of yeast and fungi for novel drug discovery. Combating Fungal Infections: Problems and Remedy. Springer Berlin, Heidelberg. 2010:327–346. DOI 10.1007/978-3-642-12173-9.
9. Amich J. Sulfur metabolism as a promising source of new antifungal targets. Journal of Fungi. 2022;8(3):295. DOI 10.3390/jof8030295.
10. Rehm H.J., Wittmann H. Beitrag zur Kenntnis der antimikrobiellen Wirkung der schwefligen Säure. I. Übersicht über einflussnehmende Faktoren auf die antimikrobielle Wirkung der schwefligen Säure. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch. 2002:413-429.
11. Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Теоретические и практические аспекты применения диоксида серы в виноделии // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2024;26(2):167–175. EDN PXHLOS.

    Timofeev R.G., Vyugina M.A. Theoretical and practical aspects of the use of sulfur dioxide in winemaking. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2024;26(2):167-175. EDN PXHLOS (*in Russian*).
12. Cojocaru G.A., Antoce A.O. Chemical and biochemical mechanisms of preservatives used in wine: a review. Scientific Papers, Series B, Horticulture. 2012;56:457-466. https://horticulturejournal.usamv.ro/pdf/vol12issue4/Art79.pdf (date of access: 09.12.2025).
13. Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. Understanding wine chemistry. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, UK. 2016:1-472. ISBN 978-1-118-62780-6.
14. Тимофеев Р.Г., Вьюгина М.А. Практические и теоретические аспекты определения сульфитосвязывающей способности столовых белых вин // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2021;23(3):286–291. DOI 10.35547/IM.2021.12.19.013.

    Timofeev R.G., Vyugina M.A. Practical and theoretical aspects of determining the sulfite-binding capability of white table wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2021;23(3):286–291. DOI 10.35547/IM.2021.12.19.013 (*in Russian*).
15. Диоксид серы. Большая российская энциклопедия. https://bigenc.ru/c/dioksid-sery-518307 (дата обращения: 12.12.2025).

    Sulfur dioxide. Great Russian Encyclopedia. https://bigenc.ru/c/dioksid-sery-518307 (date of access: 12.12.2025) (*in Russian*).
16. Usseglio Tomasset L., Bosia P. La prima costante di dissociazione dell'acido solforoso [nei vini]. Vini d'Italia. 1984;26(5):7-14.
17. Usseglio-Tomasset L. Chimie œnologique. Paris: Lavoisier Tech&Doc. 1995:1-387.

18. Ough C.S., Amerine M.A. Methods for analysis of musts and wines. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 1988:1-377.
19. Jenkins T.W., Howe P.A., Sacks G.L., Waterhouse A.L. Determination of free and total sulfur dioxide in wine by flow injection analysis with fluorometric detection. American Journal of Enology and Viticulture. 2020;71:222–230. DOI 10.5344/ajev.2020.19052.
20. Atkins P., de Paula J. Physical chemistry. 11-th ed. Oxford: Oxford University Press. 2018:1-940.
21. Voegele A.F., Tautermann C.S., Loerting T., Hallbrucker A., Mayer E., Liedl K.R. About the stability of sulfurous acid (H_2SO_3) and its dimer. Chemistry - A European Journal. 2002;8(24):5644-5651. DOI 10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5644::AID-CHEM5644>3.0.CO;2-9.
22. Steudel R., Steudel Ya. Sulfur dioxide and water: structures and energies of the hydrated species $SO_2 \cdot nH_2O$, $[HSO_3]^- \cdot nH_2O$, $[SO_3H]^- \cdot nH_2O$, and $H_2SO_3 \cdot nH_2O$ (n = 0–8). European Journal of Inorganic Chemistry. 2009;10:1393-1405. DOI 10.1002/ejic.200801158.
23. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. Fundamentals of analytical chemistry. 9th ed. Belmont: Brooks/Cole. 2014:196-202.
24. Bates R.G. Determination of pH: Theory and Practice. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 1973:1-479.
25. Danilewicz J.C. Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. American Journal of Enology and Viticulture. 2003;54(2):73-85. DOI 10.5344/ajev.2003.54.2.73.
26. Bradshaw M.P., Scollary G.R., Prenzler P.D. Examination of the sulfur dioxide-ascorbic acid antioxidant system in a model white wine matrix. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2004;84(4):318–324. DOI 10.1002/jsfa.1652.
27. Danilewicz J.C., Seccombe J.T., Whelan J. Mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulfur dioxide in model wine and wine. American Journal of Enology and Viticulture. 2008;59(2):128-136. DOI 10.5344/ajev.2008.59.2.128.
28. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. Handbook of enology. Vol. 2. The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2006:1-441.
29. Olson T.M., Hoffmann M.R. Formation kinetics, mechanism, and thermodynamics of glyoxylic acid-sulfur(IV) adducts. The Journal of Physical Chemistry. 1988;92(14):4246–4253. DOI 10.1021/J100325A050.

Информация об авторах

Руслан Генрихович Тимофеев, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. Крымского научно-исследовательского центра виноградарства и виноделия «Магарач» Курчатовского комплекса виноградарства и виноделия; е-мейл: Russ1970@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6105-944X;

Мария Александровна Вьюгина, мл. науч. сотр. Крымского научно-исследовательского центра виноградарства и виноделия «Магарач» Курчатовского комплекса виноградарства и виноделия, е-мейл: vyugina.mari@bk.ru; https://orcid.org/0000-0001-6146-2151.

Information about the authors

Ruslan G. Timofeev, Cand. Techn. Sci., Leading Staff Scientist, Crimean Scientific Research Centre of Viticulture and Winemaking "Magarach" of the Kurchatov Complex of Viticulture and Winemaking; e-mail: Russ1970@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6105-944X;

Mariya A. Vyugina, Junior Staff Scientist, Crimean Scientific Research Centre of Viticulture and Winemaking "Magarach" of the Kurchatov Complex of Viticulture and Winemaking; e-mail: vyugina.mari@bk.ru; https://orcid.org/0000-0001-6146-2151.

Статья поступила в редакцию 30.01.2026, одобрена после рецензии 10.02.2026, принята к публикации 30.10.2026.