

К вопросу мониторинга содержания этилового спирта и экстракта крепкого алкоголя на выдержке

Тимофеев Р.Г. ✉

Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН,
Россия, Республика Крым, 298600, г. Ялта, ул. Кирова, 31
✉Russ1970@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена разработке экспресс-метода определения массовой концентрации общего экстракта и объемной доли этилового спирта в винных дистиллятах в процессе выдержки на основании измерения плотности и показателя преломления. Проведен анализ существующих методов и технических решений по определению объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта вин и напитков, их область применения, особенности и недостатки. Представлена таблица зависимости показателя преломления и показаний сахарной шкалы рефрактометра от объемной доли этилового спирта для водно-спиртовых растворов. Установлены закономерности изменения показаний сахарной шкалы рефрактометра и стеклянного спиртомера водно-спиртовых растворов в присутствии сахарозы. Разработаны таблицы для расчета массовой концентрации общего экстракта и объемной доли этилового спирта для водно-спиртово-сахарных растворов на основании показаний сахарной шкалы рефрактометра и стеклянного спиртомера. Результаты работы могут быть использованы для разработки метода оперативного мониторинга содержания этилового спирта и общего экстракта в винодельческой продукции с объемной долей этилового спирта выше 35%, реализуемого в рамках стандартного оснащения лабораторий винодельческой отрасли, а также для разработки технического задания на создание портативного аналитического оборудования для оперативного контроля технологического процесса.

Ключевые слова: виноделие; бренди; методы анализа; показатель преломления; плотность.

Для цитирования: Тимофеев Р.Г. К вопросу мониторинга концентрации этилового спирта и экстракта крепкого алкоголя на выдержке // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2022; 2022; 24(1):77-83. DOI 10.35547/IM.2022.33.17.012

On the issue of monitoring the content of ethyl alcohol and strong alcohol extract under aging

Timofeev R.G. ✉

All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, 31 Kirova Str., 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russia
✉Russ1970@mail.ru

Abstract. The work is concerned with the development of express method for determining mass concentration of total extract and volume fraction of ethyl alcohol in wine distillates during aging on the basis of measuring their density and refractive index. The analysis of existing methods and technical solutions for determining the volume fraction of ethyl alcohol and mass concentration of total extract of wines and beverages, their scope, features and disadvantages was carried out. A table of dependence of refractive index and the readings of refractometer sugar scale on the volume fraction of ethyl alcohol for water-alcohol solutions is presented. Regularities of changes in the readings of refractometer sugar scale and a glass alcohol meter of water-alcohol solutions in the presence of sucrose were established. Tables for calculations of mass concentration of the total extract and volume fraction of ethyl alcohol for water-alcohol-sugar solutions based on the readings of refractometer sugar scale and a glass alcohol meter were developed. The results of the work can be used to develop a method for rapid monitoring of the content of ethyl alcohol and total extract in wine products with a volume fraction of ethyl alcohol above 35%, carried out within the framework of standard equipment of laboratories in wine industry, as well as to work out terms of reference for the creation of portable analytical equipment for rapid control of technological process.

Key words: winemaking; brandy; methods of analysis; refractive index; density.

For citation: Timofeev R.G. On the issue of monitoring the content of ethyl alcohol and strong alcohol extract under aging. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2022; 2022; 24(1):77-83. DOI 10.35547/IM.2022.33.17.012

Введение

В настоящее время определение общего экстракта в продуктах виноделия с объемной долей этилового спирта не менее 35,0 % об. осуществляют на основании ГОСТ 33815-2016, который устанавливает гравиметрический метод определения массовой концентрации общего экстракта, основанный на определении массы сухого остатка заданного объема спиртосодержащего материала. Диапазон определений массовой концентрации общего экстракта составляет от 0,1 до 25,0 г/дм³ включительно. Объемную долю этилового спирта в готовой продукции и винных дистиллятах на выдержке определяют согласно ГОСТ 32095-2013, который базируется на измерении плотности отгона,

метрический метод определения массовой концентрации общего экстракта, основанный на определении массы сухого остатка заданного объема спиртосодержащего материала. Диапазон определений массовой концентрации общего экстракта составляет от 0,1 до 25,0 г/дм³ включительно. Объемную долю этилового спирта в готовой продукции и винных дистиллятах на выдержке определяют согласно ГОСТ 32095-2013, который базируется на измерении плотности отгона,

что устраняет влияние экстракта при измерении плотности. Методы являются арбитражными, но ввиду высокой трудоемкости не позволяют осуществлять оперативный контроль объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта на производстве. К недостатку принятых в отрасли методов, помимо трудоемкости и затрат времени, следует отнести необходимость разрушения объекта исследования, что делает их неприемлемым при анализе уникальных и ограниченных по объему образцов [1]. Одним из подходов к решению проблемы оперативного определения спирта и экстракта в продукции виноделия являются методы, основанные на применении газовой и жидкостной хроматографии [2, 3]. Интенсивно развивающиеся направления в этой области – это использование ИК-спектрометрии [4-6] и ее модификации ИК-Фурье спектрометрии [7-9]. Наиболее удобным техническим решением для экспресс-определения спирта и экстракта в крепких напитках и пиве, представленным на рынке аналитического оборудования, является анализатор типа Alex 500 от Anton Paar GmbH (Австрия), где определение концентрации этилового спирта осуществляется методом ИК-спектрометрии в ближней ИК-области, а вычисление общего экстракта по разности плотностей анализируемого продукта и плотности водно-спиртовой смеси, соответствующей концентрации этилового спирта, полученной на основании ИК-анализа [10]. Однако и он не дает однозначного соответствия данным, полученным по ГОСТ 32095-2013 и ГОСТ 33815-2016. Основным камнем преткновения на пути решения этой проблемы – это различные базовые физические принципы, заложенные в определении объемной доли этилового спирта арбитражным методом и методами, основанными на измерении спектров поглощения в ИК-области. При определении объемной доли этилового спирта по ГОСТ 32095-2013 мы, по сути, определяем плотность отгона, содержащего, помимо этанола, еще ряд летучих соединений, которые также влияют на плотность. Поэтому следует различать эти два понятия в современной энохимии: концентрацию этанола и общий алкоголь, подразумевающий массовую или объемную концентрацию всех летучих соединений.

Одним из альтернативных подходов решения проблемы оперативного неразрушающего определения содержания этилового спирта и общего экстракта является применение рефрактоденсиметрического метода, основы которого подробно изложены в монографии Иоффе Б.В. [11]. В ряде других работ [12-14] авторы время от времени возвращаются к данной проблеме в контексте определения концентрации спирта и экстракта в винопродукции, однако данные публикации недостаточно освещают методологические вопросы обработки результатов измерений с целью получения однозначных результатов в области анализа продуктов бродительной промышленности.

Ранее нами был предложен и осуществлен метод определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта на основании измерения показателя преломления и плотности продукта, который позволял осуществлять определение

массовой концентрации общего экстракта в диапазоне от 0 до 400 г/дм³ для содержащих этиловый спирт до 30 % об. жидких однородных продуктов виноделия [1, 15].

Целью настоящей публикации является разработка усовершенствованных методологических подходов к количественной оценке содержания этилового спирта и общего экстракта в продуктах виноделия с объемной долей этилового спирта свыше 35%, методами прецизионной денсиметрии и рефрактометрии.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись модельные растворы, приготовленные на основе дистиллированной воды по ГОСТ Р 58144-2018, ректифицированного этилового спирта по ГОСТ 5962-2013 и сахарозы по ГОСТ 5833-75.

Измерение показателя преломления проводили согласно ГОСТ ISO 2173-2013 на рефрактометре ИРФ-23, пересчет абсолютных значений показателя преломления жидкостей в показания сахарной шкалы рефрактометра, согласно данным, приведенным в [16, С.157-162].

Для измерения плотности были использованы образцовые спиртомеры типа АСП-1 по ГОСТ 18481-81 с ценой деления шкалы 0,1 % об. с дальнейшим определением искомой плотности по спиртометрическим таблицам [13]. Объемную долю этилового спирта определяли согласно ГОСТ 32095-2013; массовую концентрацию общего экстракта по ГОСТ 33815-2016.

Моделирование состава и физических свойств напитка, а также математическую обработку данных эксперимента проводили с использованием программы MS Excel 2007 с пакетом анализа – VBA и модулем поиска решения.

Методика проведения исследований была следующей. На первом этапе были приготовлены модельные растворы на основе ректифицированного этилового спирта в диапазоне от 35 % об до 70 % об., а также растворы с аналогичной плотностью на основе винных дистиллятов с массовой концентрацией летучих примесей от 5 до 7 г/дм³ в пересчете на а.а. и проведены определения показателя преломления полученных растворов на рефрактометре ИРФ-23 на длине волны 589,3 нм (желтая линия натрия).

Далее были приготовлены модельные растворы на основе ректифицированного этилового спирта в диапазоне от 0 % об до 70 % об. с шагом 10 % об. с массовой концентрацией сахарозы 0, 10 и 25 г/дм³ соответственно. Перед взвешиванием навесок сахарозы была дополнительно высушена в сушильном шкафу при +105 °С в течение двух суток.

В полученных модельных системах были измерения при температуре +20 °С:

- кажущаяся объемная доля этилового спирта при помощи образцовых спиртомеров АСП-1;
- показатель преломления растворов на длине волны 589,3 нм на рефрактометре ИРФ-23.

Полученные данные эксперимента были обработаны методами двумерной интерполяции на нерегулярной сетке методом аппроксимации полиномами

Ньютона [14, 15] с целью построения регулярных, заданных таблично функций объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта в зависимости от показаний стеклянного спиртомера и сахарной шкалы рефрактометра.

Результаты исследований и их обсуждение

Сравнительное измерение показателя преломления модельных водно-спиртовых растворов одинаковой плотности, приготовленных с использованием спирта ректифицированного и винных дистиллятов, не выявило статистически значимого сдвига показателя преломления между образцами, поэтому был сделан вывод о незначимости наличия в составе спирта летучих примесей в тех количествах, которые присутствуют в винных дистиллятах, используемых при производстве крепких алкогольных напитков. Вследствие этого дальнейшие исследования были проведены с использованием модельных систем, приготовленных с использованием спирта этилового ректифицированного.

Ввиду отсутствия однозначных литературных данных о показателе преломления водно-спиртовых растворов различной концентрации были проведены дополнительные измерения показателя преломления водно-спиртовых растворов при +20 °С. Полученные данные были подвергнуты аппроксимации кубическими сплайнами [16, 17] (табл. 1).

Данные табл. 1 устанавливают зависимость показаний рефрактометра от объемной доли этилового спирта в водно-спиртовых при отсутствии в растворе веществ экстракта. Показания рефрактометра приведены как для абсолютного значения показателя преломления n , так и для показаний сахарной шкалы B . При внесении веществ экстракта, например, сахарозы, показатель преломления водно-спиртовых растворов увеличивается. Экспериментально установленная зависимость показаний сахарной шкалы рефрактометра от объемной доли этилового спирта в модельных растворах показана на рис. 1.

Как видно из рис. 1, показания сахарной шкалы рефрактометра нелинейно зависят от объемной доли этилового спирта, при увеличении концентрации сахарозы кривая зависимости смещается вверх, в сравнении с чистым водно-спиртовым раствором.

Аналогичные исследования были проведены для показаний стеклянного спиртомера (рис. 2).

Как видно из представленных на рис. 2 данных, зависимость показаний стеклянного спиртомера от концентрации этилового спирта в присутствии сахарозы сохраняет линейный характер, однако при уве-

Таблица 1. Соответствие показаний стеклянного спиртомера и рефрактометра для водных растворов этилового спирта

Table 1. Correspondence of the readings of a glass alcohol meter and a refractometer for water solutions of ethyl alcohol

% об.	n	B	% об.	n	B	% об.	n	B
0,0	1,33299	0,00	32,0	1,35131	12,26	64,0	1,36303	19,52
1,0	1,33347	0,34	33,0	1,35187	12,61	65,0	1,36323	19,64
2,0	1,33395	0,68	34,0	1,35242	12,95	66,0	1,36344	19,77
3,0	1,33443	1,02	35,0	1,35290	13,25	67,0	1,36365	19,90
4,0	1,33491	1,32	36,0	1,35338	13,55	68,0	1,36384	20,02
5,0	1,33539	1,64	37,0	1,35386	13,85	69,0	1,36400	20,12
6,0	1,33591	2,01	38,0	1,35435	14,15	70,0	1,36416	20,21
7,0	1,33643	2,38	39,0	1,35483	14,46	71,0	1,36432	20,31
8,0	1,33698	2,77	40,0	1,35532	14,76	72,0	1,36448	20,40
9,0	1,33754	3,15	41,0	1,35579	15,06	73,0	1,36464	20,50
10,0	1,33811	3,51	42,0	1,35619	15,31	74,0	1,36481	20,59
11,0	1,33868	3,91	43,0	1,35660	15,56	75,0	1,36497	20,69
12,0	1,33925	4,32	44,0	1,35700	15,82	76,0	1,36509	20,76
13,0	1,33984	4,72	45,0	1,35741	16,07	77,0	1,36521	20,83
14,0	1,34046	5,11	46,0	1,35779	16,31	78,0	1,36532	20,89
15,0	1,34107	5,55	47,0	1,35817	16,55	79,0	1,36542	20,95
16,0	1,34164	5,90	48,0	1,35850	16,75	80,0	1,36547	20,98
17,0	1,34230	6,36	49,0	1,35882	16,95	81,0	1,36556	21,04
18,0	1,34292	6,76	50,0	1,35917	17,17	82,0	1,36568	21,11
19,0	1,34354	7,17	51,0	1,35955	17,41	83,0	1,36570	21,12
20,0	1,34416	7,60	52,0	1,35990	17,62	84,0	1,36571	21,12
21,0	1,34478	7,99	53,0	1,36018	17,80	85,0	1,36577	21,16
22,0	1,34541	8,43	54,0	1,36047	17,98	86,0	1,36577	21,16
23,0	1,34600	8,81	55,0	1,36076	18,15	87,0	1,36571	21,12
24,0	1,34658	9,18	56,0	1,36105	18,32	88,0	1,36564	21,08
25,0	1,34719	9,56	57,0	1,36134	18,49	89,0	1,36563	21,08
26,0	1,34782	10,01	58,0	1,36163	18,66	90,0	1,36552	21,01
27,0	1,34845	10,41	59,0	1,36188	18,81	91,0	1,36540	20,94
28,0	1,34904	10,77	60,0	1,36212	18,96	92,0	1,36526	20,86
29,0	1,34963	11,16	61,0	1,36237	19,11	93,0	1,36505	20,74
30,0	1,35020	11,53	62,0	1,36262	19,26	94,0	1,36480	20,59
31,0	1,35075	11,90	63,0	1,36282	19,39	95,0	1,36452	20,42

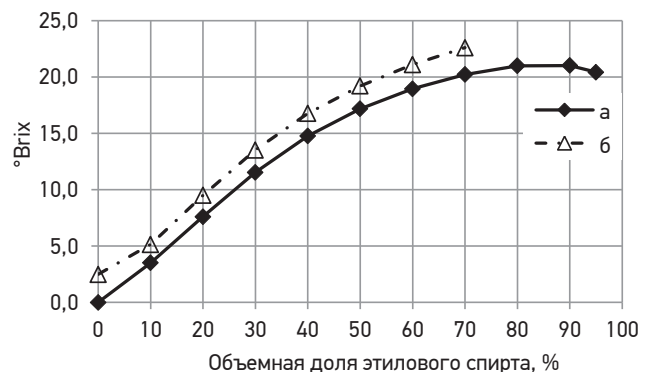


Рис. 1. Зависимость показаний сахарной шкалы рефрактометра от объемной доли этилового спирта: а – водно-спиртовой раствор; б – раствор вода-этанол-сахароза (25 г/дм³)

Fig. 1. The dependence of refractometer sugar scale readings on the volume fraction of ethyl alcohol: а – water-alcohol solution; б – water-ethanol-sucrose solution (25 g/dm³)

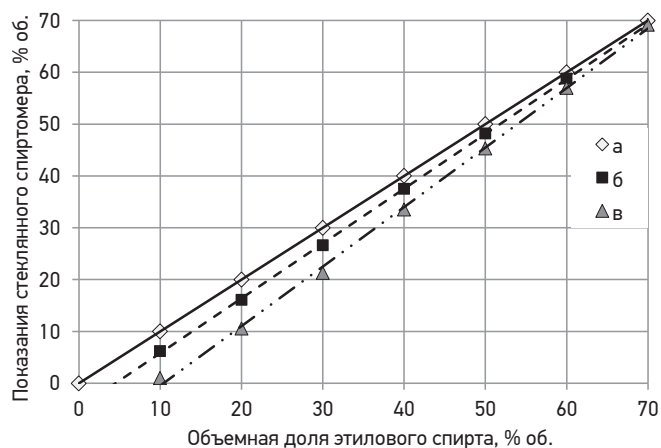


Рис. 2. Показания стеклянного спиртомера в зависимости от содержания этилового спирта для: а – водно-спиртового раствора; б – раствора вода-этанол-сахароза (10 г/дм³); в – раствора вода-этанол-сахароза (25 г/дм³)
Fig. 2. Readings of a glass alcohol meter depending on the content of ethyl alcohol for: а – water-alcohol solution; б – water-ethanol-sucrose solution (10 g/dm³); в – water-ethanol-sucrose solution (25 g/dm³)

личении концентрации спирта разница в показаниях спиртомера между водно-спиртовым и водно-спиртово-сахарным растворами с одинаковой объемной долей этилового спирта уменьшается.

Экспериментально установленные величины изменения показаний сахарной шкалы рефрактометра и стеклянного спиртомера на 1 г/дм³ внесенной сахарозы при различных концентрациях этилового спирта и сахарозы приведены в табл. 2.

В результате обработки данных измерений показателя преломления и плотности модельных растворов с известными концентрациями этилового спирта и сахарозы была получены заданные таблично зависимости объемной доли этилового спирта (табл. 3) и массовой концентрации общего экстракта (табл. 4) от показаний сахарной шкалы рефрактометра и стеклянного спиртомера при 20°C. Использование сахарной шкалы рефрактометра вместо абсолютного значения показателя преломления продиктовано удобством снятия показаний прибора, что минимизирует случайную ошибку, вызванную усталостью или невнимательностью химика-аналитика. Применение спиртомера типа АСП-1 для измерения плотности позволяет, с одной стороны, обеспечить достаточную точность определения плотности жидких сред, сравнимую с пикнометрическим методом, а с другой стороны, непосредственное использование показаний стеклянного спиртомера позволяет отказаться от обращения к вспомогательным таблицам плотности водно-спиртовых растворов.

Таблица 2. Влияние концентрации спирта на изменение показаний сахарной шкалы рефрактометра и стеклянного спиртомера при внесении сахарозы
Table 2. The effect of alcohol concentration on the change in the readings of refractometer sugar scale and a glass alcohol meter when sucrose is added

Объемная доля этилового спирта, %	Изменение показаний при увеличении концентрации сахарозы на 1 г/дм ³ , для различной концентрации сахарозы в растворе, г/дм ³			
	сахарной шкалы рефрактометра		стеклянного спиртомера	
	10	25	10	25
10	+0,07	+0,06	-0,38	-0,36
20	+0,08	+0,08	-0,39	-0,38
30	+0,08	+0,08	-0,34	-0,35
40	+0,08	+0,08	-0,25	-0,26
50	+0,08	+0,08	-0,18	-0,19
60	+0,09	+0,09	-0,12	-0,12
70	+0,10	+0,10	-0,03	-0,03

Таблица 3. Объемная доля этилового спирта, %, в зависимости от показаний стеклянного спиртометра (α) и сахарной шкалы рефрактометра (β) при 20 °С

Table 3. The volume fraction of ethyl alcohol, %, depending on the readings of a glass alcohol meter (α) and refractometer sugar scale (β) at 20 °C

α	Показания сахарной шкалы рефрактометра, % масс.											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
26	30,57	32,15	33,74	35,34	-	-	-	-	-	-	-	
27	30,98	32,56	34,15	35,74	-	-	-	-	-	-	-	
28	31,40	32,98	34,57	36,15	-	-	-	-	-	-	-	
29	31,83	33,41	35,00	36,58	-	-	-	-	-	-	-	
30	32,26	33,85	35,43	37,01	38,60	-	-	-	-	-	-	
31	32,71	34,29	35,87	37,45	39,03	-	-	-	-	-	-	
32	33,16	34,74	36,32	37,89	39,48	-	-	-	-	-	-	
33	33,63	35,21	36,78	38,36	39,94	-	-	-	-	-	-	
34	34,11	35,68	37,25	38,83	40,40	41,99	-	-	-	-	-	
35	34,60	36,17	37,75	39,32	40,89	42,49	-	-	-	-	-	
36	35,11	36,68	38,25	39,82	41,39	42,99	-	-	-	-	-	
37	35,63	37,19	38,76	40,33	41,92	43,50	-	-	-	-	-	
38	36,15	37,72	39,29	40,85	42,45	44,02	-	-	-	-	-	
39	-	38,26	39,83	41,40	43,00	44,55	46,18	-	-	-	-	
40	-	38,80	40,37	41,96	43,54	45,08	46,72	-	-	-	-	
41	-	39,36	40,91	42,52	44,09	45,63	47,27	-	-	-	-	
42	-	-	41,50	43,10	44,65	46,20	47,84	-	-	-	-	
43	-	-	42,11	43,69	45,24	46,80	48,42	-	-	-	-	
44	-	-	42,72	44,29	45,84	47,40	49,02	50,44	-	-	-	
45	-	-	43,34	44,89	46,47	48,02	49,61	51,01	-	-	-	
46	-	-	-	45,52	47,10	48,65	50,21	51,58	-	-	-	
47	-	-	-	46,52	48,09	49,62	51,13	52,51	-	-	-	
48	-	-	-	46,83	48,40	49,92	51,41	52,80	-	-	-	
49	-	-	-	47,51	49,08	50,55	52,04	53,44	54,80	-	-	
50	-	-	-	48,20	49,75	51,20	52,71	54,08	55,40	-	-	
51	-	-	-	-	50,42	51,86	53,39	54,74	56,02	-	-	
52	-	-	-	-	51,10	52,57	54,08	55,40	56,65	-	-	
53	-	-	-	-	51,80	53,29	54,78	56,06	57,29	-	-	
54	-	-	-	-	52,54	54,02	55,49	56,75	57,93	-	-	
55	-	-	-	-	53,31	54,77	56,21	57,44	58,59	-	-	
56	-	-	-	-	-	55,52	56,94	58,14	59,26	60,18	-	
57	-	-	-	-	-	56,31	57,70	58,87	59,96	60,83	-	
58	-	-	-	-	-	57,10	58,47	59,61	60,66	61,48	-	
59	-	-	-	-	-	57,91	59,26	60,37	61,37	62,14	-	

Шаг таблиц был выбран из соображений её компактности и точности вычисления объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта. Прочерки в таблицах показывают ячейки с отрицательным значением объемной доли этилового спирта либо массовой концентрации экстракта, которые лишены физического смысла. Отрицательные значения массовой концентрации экстракта в табл. 4 также лишены физического смысла, но необходимы для вычисления промежуточных значений массовой концентрации экстракта. Промежуточные данные таблицы, соответствующие объемной доле этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта, можно найти по формулам билинейной интерполяции для функции заданной таблично в узлах [18], которая в общем случае будет иметь вид:

$$S(\alpha, B) = b_1 + b_2 \times (\alpha - \alpha_0) + b_3 \times (B - B_0) + b_4 \times (\alpha - \alpha_0) \times (B - B_0) \quad (1)$$

$$\text{где } b_1 = \alpha_{00}, \quad b_2 = \frac{\alpha_{10} - \alpha_{00}}{\alpha_1 - \alpha_0}, \quad b_3 = \frac{\alpha_{01} - \alpha_{00}}{B_1 - B_0},$$

$$b_4 = \frac{\alpha_{00} - \alpha_{10} - \alpha_{01} + \alpha_{11}}{(\alpha_1 - \alpha_0) \times (B_1 - B_0)}, \quad \text{соответственно, в обозначениях данных таблиц 3 и 4, представлено на рис. 3.}$$

		B_0	B_1	

α_0	...	α_{00}	α_{01}	...
α_1	...	α_{10}	α_{11}	...
...

Рис. 3. Положение данных таблиц 3 и 4 для расчета спирта и экстракта по формуле (1)
Fig. 3. Position of the data of tables 3 and 4 for the calculation of alcohol and extract according to the formula (1)

Проиллюстрируем это на практическом примере.

Пример. Показания сахарной шкалы рефрактометра – 20,8, а кажущаяся объемная доля этилового спирта – 65,1 % об. Определить объемную долю этилового спирта и массовую концентрацию экстракта:

1) выбираем из табл. 3 вспомогательные данные для расчета объемной доли этилового спирта (см. рис. 3)

		$B_0 = 20$	$B_1 = 21$	

$\alpha_0 = 65,0$...	$\alpha_{00} = 65,29$	$\alpha_{01} = 65,96$...
$\alpha_1 = 66,0$...	$\alpha_{10} = 66,18$	$\alpha_{11} = 66,78$...
...

2) вычисляем коэффициенты b_1, b_2, b_3, b_4 :

$$b_1 = \alpha_{00} = 65,29$$

$$b_2 = \frac{\alpha_{10} - \alpha_{00}}{B_1 - B_0} = \frac{65,96 - 65,29}{21,0 - 20,0} = 0,67$$

α	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
60	-	-	-	-	-	58,74	60,06	61,15	62,10	62,81	-
61	-	-	-	-	-	59,60	60,89	61,94	62,84	63,49	-
62	-	-	-	-	-	-	61,74	62,75	63,60	64,18	-
63	-	-	-	-	-	-	62,61	63,58	64,37	64,89	-
64	-	-	-	-	-	-	63,50	64,43	65,16	65,60	65,72
65	-	-	-	-	-	-	64,42	65,29	65,96	66,33	66,36
66	-	-	-	-	-	-	65,35	66,18	66,78	67,07	67,02
67	-	-	-	-	-	-	66,31	67,08	67,61	67,82	67,69
68	-	-	-	-	-	-	67,29	68,00	68,46	68,59	68,36
69	-	-	-	-	-	-	-	68,95	69,33	69,38	69,05
70	-	-	-	-	-	-	-	69,92	70,23	70,18	69,73

Таблица 4. Массовая концентрация экстракта, г/дм³, в зависимости от показаний стеклянного спиртометра (α) и сахарной шкалы рефрактометра (B) при 20°C
Table 4. Mass concentration of total extract, g/dm³, depending on the readings of a glass alcohol meter (α) and refractometer sugar scale (B) at 20°C

α	Показания сахарной шкалы рефрактометра, % масс.										
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
26	14,90	20,52	26,19	32,00	-	-	-	-	-	-	-
27	13,24	18,87	24,55	30,52	-	-	-	-	-	-	-
28	11,56	17,20	22,90	29,03	-	-	-	-	-	-	-
29	9,82	15,47	21,18	27,48	-	-	-	-	-	-	-
30	8,06	13,72	19,57	25,93	32,39	-	-	-	-	-	-
31	6,27	11,95	17,97	24,35	30,84	-	-	-	-	-	-
32	4,45	10,13	16,33	22,74	29,26	-	-	-	-	-	-
33	2,53	8,30	14,63	21,06	27,61	-	-	-	-	-	-
34	0,60	6,54	12,90	19,37	25,96	32,96	-	-	-	-	-
35	-1,43	4,72	11,10	17,60	24,26	31,43	-	-	-	-	-
36	-3,44	2,86	9,28	15,80	22,60	29,90	-	-	-	-	-
37	-5,37	0,96	7,41	13,98	20,96	28,32	-	-	-	-	-
38	-7,35	-0,98	5,49	12,14	19,31	26,71	-	-	-	-	-
39	-	-2,97	3,54	10,35	17,64	25,07	33,29	-	-	-	-
40	-	-4,96	1,61	8,60	15,95	23,42	31,79	-	-	-	-
41	-	-7,00	-0,35	6,85	14,23	21,83	30,28	-	-	-	-
42	-	-	-2,22	5,07	12,49	20,24	28,74	-	-	-	-
43	-	-	-4,13	3,21	10,71	18,59	27,15	-	-	-	-
44	-	-	-6,03	1,35	9,00	16,94	25,57	33,81	-	-	-
45	-	-	-7,96	-0,54	7,27	15,28	23,96	32,21	-	-	-
46	-	-	-	-2,36	5,54	13,60	22,33	30,60	-	-	-
47	-	-	-	-5,13	2,87	11,02	19,77	28,28	-	-	-
48	-	-	-	-5,98	2,04	10,22	18,98	27,59	-	-	-
49	-	-	-	-7,81	0,28	8,47	17,30	26,10	35,56	-	-
50	-	-	-	-9,65	-1,50	6,71	15,77	24,61	34,11	-	-
51	-	-	-	-	-3,31	4,94	14,23	23,12	32,66	-	-
52	-	-	-	-	-5,16	3,30	12,67	21,60	31,20	-	-
53	-	-	-	-	-7,00	1,70	11,12	20,09	29,75	-	-
54	-	-	-	-	-8,72	0,08	9,56	18,59	28,31	-	-
55	-	-	-	-	-10,38	-1,53	8,00	17,09	26,88	-	-
56	-	-	-	-	-	-3,12	6,47	15,63	25,47	35,47	-
57	-	-	-	-	-	-4,75	4,91	14,13	24,08	34,12	-
58	-	-	-	-	-	-6,35	3,39	12,67	22,71	32,80	-
59	-	-	-	-	-	-7,93	1,88	11,27	21,37	31,50	-
60	-	-	-	-	-	-9,48	0,41	9,90	20,04	30,21	-
61	-	-	-	-	-	-11,02	-1,01	8,54	18,74	28,93	-
62	-	-	-	-	-	-	-2,41	7,20	17,45	27,66	-
63	-	-	-	-	-	-	-3,77	5,90	16,18	26,40	-
64	-	-	-	-	-	-	-5,10	4,63	14,93	25,17	35,29
65	-	-	-	-	-	-	-6,39	3,38	13,71	23,97	34,08
66	-	-	-	-	-	-	-7,64	2,16	12,52	22,79	32,88
67	-	-	-	-	-	-	-8,87	0,97	11,37	21,64	31,67
68	-	-	-	-	-	-	-10,05	-0,17	10,26	20,51	30,46
69	-	-	-	-	-	-	-	-1,27	9,17	19,38	29,26
70	-	-	-	-	-	-	-	-2,32	8,11	18,26	28,06

$$b_3 = \frac{\alpha_{01} - \alpha_{00}}{\alpha_1 - \alpha_0} = \frac{66,18 - 65,29}{66,0 - 65,0} = 0,89$$

$$b_4 = \frac{\alpha_{00} - \alpha_{10} - \alpha_{01} + \alpha_{11}}{(\alpha_1 - \alpha_0) \times (B_1 - B_0)} = \frac{65,29 - 65,96 - 66,18 + 66,78}{(21,0 - 20,0) \times (66,0 - 65,0)} = -0,07$$

3) подставив B_0 , α_0 и вычисленные значения коэффициентов b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , а также экспериментально полученные кажущуюся объемную долю этилового спирта α и показания сахарной шкалы рефрактометра B в формулу (1), получим искомое значение объемной доли этилового спирта:

$$S(\alpha, B) = b_1 + b_2 \times (B - B_0) + b_3 \times (\alpha - \alpha_0) + b_4 \times (\alpha - \alpha_0) \times (B - B_0) = 65,29 + 0,67 \times (20,8 - 20) + 0,89 \times (65,1 - 65,0) - 0,07 \times (20,8 - 20) \times (65,1 - 65,0) = 65,9094 \approx 65,9 \% \text{ об.}$$

Для нахождения массовой концентрации экстракта аналогичные действия производим с соответствующими данными таблицы 4:

1) выбираем из таблицы вспомогательные данные для расчета массовой концентрации экстракта по формуле (1)

		$B_0 = 20$	$B_1 = 21$	

$\alpha_0 = 65,0$...	$\alpha_{00} = 3,38$	$\alpha_{01} = 13,71$...
$\alpha_1 = 66,0$...	$\alpha_{10} = 2,16$	$\alpha_{11} = 12,52$...
...

2) вычисляем коэффициенты b_1 , b_2 , b_3 , b_4 :

$$b_1 = \alpha_{00} = 3,38$$

$$b_2 = \frac{\alpha_{10} - \alpha_{00}}{B_1 - B_0} = \frac{13,71 - 3,38}{21,0 - 20,0} = 10,33$$

$$b_3 = \frac{\alpha_{01} - \alpha_{00}}{\alpha_1 - \alpha_0} = \frac{2,16 - 3,38}{66,0 - 65,0} = -1,22$$

$$b_4 = \frac{\alpha_{00} - \alpha_{10} - \alpha_{01} + \alpha_{11}}{(\alpha_1 - \alpha_0) \times (B_1 - B_0)} = \frac{3,38 - 13,71 - 2,16 + 12,52}{(21,0 - 20,0) \times (66,0 - 65,0)} = 0,03$$

3) подставив B_0 , α_0 и вычисленные значения коэффициентов b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , а также экспериментально полученные кажущуюся объемную долю этилового спирта α и показания сахарной шкалы рефрактометра B в формулу (1), получим искомое значение массовой концентрации экстракта:

$$S(\alpha, B) = b_1 + b_2 \times (B - B_0) + b_3 \times (\alpha - \alpha_0) + b_4 \times (\alpha - \alpha_0) \times (B - B_0) = 3,38 + 10,33 \times (20,8 - 20) - 1,22 \times (65,1 - 65,0) + 0,03 \times (20,8 - 20) \times (65,1 - 65,0) = 11,5244 \approx 11,5 \text{ г/дм}^3.$$

Выводы

В результате проделанной работы были получены уточненные таблично заданные зависимости показателя преломления водно-спиртовых растворов и показаний сахарной шкалы рефрактометра для концентрации этилового спирта, выраженной в объемных процентах. Разработан методологический подход экспресс-определения концентрации этилового спирта и общего экстракта применительно к продуктам виноградно-виноделия с объемной долей этилового спирта свыше 35 % об., основанные на применении прецизионного рефрактометра снабженного сахарной шкалой и стеклянного спиртомера. Результаты разработки могут быть основой для создания метода

оперативного мониторинга концентрации этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта крепкого алкоголя в процессе выдержки.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0833-2019-0022.

Financing source

The study was conducted under public assignment No. 0833-2019-0022.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы

1. Тимофеев Р.Г. Неразрушающий экспресс-метод определения этилового спирта и общего экстракта вин. Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2021;3(49):3-12.
2. Адаменко Г.В., Бурак И.И., Колков М.А. Методика определения спирта этилового методом газожидкостной хроматографии. Вестник Витебского государственного медицинского университета. 2014;13(4):178-183.
3. Якуба Ю.Ф., Темердашев З.А. Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин. Аналитика и контроль. 2015;19(4):288-301.
4. Fu Q., Wang J., Lin G., Suo H., Zhao C. Short-wave near-infrared spectrometer for alcohol determination and temperature correction. Journal of Analytical Methods in Chemistry. Volume 2012, Article ID 728128, 7 pages. doi:10.1155/2012/728128.
5. Peng B., Ge N., Cui L., Zhao H. Monitoring of alcohol strength and titratable acidity of apple wine during fermentation using near-infrared spectroscopy. LWT - Food Science and Technology. 2016;66:86-92.
6. Коршунова Н.А., Романов В.А., Евелева В.В. Применение спектроскопии для оценки качества виноградных вин. Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2019;3:42-51.
7. Regmi U., Rai K.P., Palma M. Determination of organic acids in wine and spirit drinks by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. J. Food Sci. & Technol. Nepal. 2012;7:36-43.
8. Debebe A., Redi-Abshiro M., Chandravanshi B.S. Non-destructive determination of ethanol levels in fermented alcoholic beverages using fourier transform mid-infrared spectroscopy. Chemistry Central Journal. 2017;11(1):27. DOI:10.1186/s13065-017-0257-5.
9. Нехорошев С.В., Клименко Л.С., Нехорошева Д.С. Определение этанола в водных средах методом ИК-фурье спектроскопии // В сборнике: Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. 2019:93-97.
10. URL: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/alcohol-and-extract-meter-alex-500> (дата обращения 15.02.2022).
11. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983:1-352.
12. Фоменко Н.К., Баранов А.И. Ускоренный рефрактометрический метод определения спирта и экстракта в коньяке. Виноделие и виноградарство СССР. 1961;4:12-17.
13. Литовченко О.М., Побережец В.И. Экспресс-метод визначення етилового спирту і загального екстракту в продукції виноробства. Наук. пр. ОНАХТ. Одеса.

- 2011;2(40):319-322.
14. Побережец В.И. Определение спирта и экстракта в винах методом двух параметров. Виноделие и виноградарство. 2015;5:24-27.
 15. Тимофеев Р.Г. Разработка рефрактоденсиметрического метода определения содержания этилового спирта и общего экстракта вин на ЭВМ. Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2020;4(46):3-11.
 16. Методы техникохимического контроля в виноделии. Под ред. Гержиковой В.Г. Симферополь: Таврида, 2002:1-206.
 17. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. М.: ИПК Издательство стандартов. 1999;1:1-144.
 18. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука. 1978:1-512.
 19. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ: Справочник. М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит. 1989:1-240.
 20. Гутер Р.С., Овчинский Б.В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М.: Наука. 1970:1-432.
 21. Стечкин С.Б. Сплайны в вычислительной математике. М.: Наука. 1976:1-215.
- ### References
1. Timofeev R.G. The non-destructive express method for determination of ethyl alcohol and total extract of wines. Scientific Journal NRU ITMO. Processes and Food Production Equipment. 2021;3(49):3-12 (*in Russian*).
 2. Adamenko G.V., Burak I.I., Kolkov M.A. Method for determination of ethyl alcohol by gas-liquid chromatography. Bulletin of Vitebsk State Medical University. 2014;13(4):178-183 (*in Russian*).
 3. Yakuba Yu.F., Temerdashev Z.A. Chromatographic methods in the analysis and identification of grape wines. Analytics and Control. 2015;19(4):288-301 (*in Russian*).
 4. Fu Q., Wang J., Lin G., Suo H., Zhao C. Short-wave near-infrared spectrometer for alcohol determination and temperature correction. Journal of Analytical Methods in Chemistry. Volume 2012, Article ID 728128, 7 pages. doi:10.1155/2012/728128.
 5. Peng B., Ge N., Cui L., Zhao H. Monitoring of alcohol strength and titratable acidity of apple wine during fermentation using near-infrared spectroscopy. LWT – Food Science and Technology. 2016;66:86-92.
 6. Korshunova N.A., Romanov V.A., Eveleva V.V. The application of spectroscopy to assess the quality of grape wines. Scientific Journal NRU ITMO. Processes and Food Production Equipment. 2019;3:42-51 (*in Russian*).
 7. Regmi U., Rai K.P., Palma M. Determination of organic acids in wine and spirit drinks by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. J. Food Sci. & Technol. Nepal. 2012;7:36-43.
 8. Debebe A., Redi-Abshiro M., Chandravanshi B.S. Non-destructive determination of ethanol levels in fermented alcoholic beverages using fourier transform mid-infrared spectroscopy. Chemistry Central Journal. 2017;11(1):27. DOI:10.1186/s13065-017-0257-5.
 9. Nekhoroshev S.V., Klimenko L.S., Nekhorosheva D.S. Determination of ethanol in aqueous media by IR-Fourier spectroscopy. In the collection: Technologies and equipment of the chemical, biotechnological and food industries. Materials of the XII All-Russian Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation. 2019:93-97 (*in Russian*).
 10. URL: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/alcohol-and-extract-meter-alex-500> (дата обращения 15.02.2022).
 11. Ioffe B.V. Refractometric methods of chemistry. 3rd ed., Rev. L.: Chemistry. 1983:1-352 (*in Russian*).
 12. Fomenko N.K., Baranov A.I. Accelerated refractometric method for the determination of alcohol and extract in brandy. Winemaking and viticulture of the USSR. 1961;4:12-17 (*in Russian*).
 13. Litovchenko O.M., Poberezhets V.I. Express-method for appointment of ethyl alcohol and total extract in winemaking production. Scientific pr. ONAFT. Odessa. 2011;2(40):319-322 (*in Russian*).
 14. Poberezhets V. I. Definition of alcohol and extract content in wines by the method of two parameters. Winemaking and viticulture. 2015;5:24-27 (*in Russian*).
 15. Timofeev R.G. Development of a refractodensimetric method for determining the content of ethyl alcohol and total wine extract by a computer. Scientific Journal NRU ITMO. Processes and Food Production Equipment. 2020;4(46):3-11 (*in Russian*).
 16. Methods of techno-chemical control in winemaking. Edited by Gerzhikova V.G. Simferopol: Tavrída. 2002:1-206 (*in Russian*).
 17. Tables for determining the content of ethyl alcohol in water-alcohol solutions. М.: ИПК Издательство стандартов. 1999;1:1-144 (*in Russian*).
 18. Kalitkin N.N. Numerical methods. М.: Nauka. 1978:1-512 (*in Russian*).
 19. Dyakonov V.P. Handbook of Algorithms and Programs in BASIC for Personal Computers: A Handbook. М.: Science. Ch. ed. physical mat. lit. 1989:1-240 (*in Russian*).
 20. Guter R.S., Ovchinskiy B.V. Elements of numerical analysis and mathematical processing of experimental results. М.: Science. 1970:1-432 (*in Russian*).
 21. Stechkin S.B. Splines in computational mathematics. М.: Science. 1976:1-215 (*in Russian*).

Информация об авторе

Руслан Генрихович Тимофеев, канд. техн. наук, доцент, заведующий лабораторией тихих вин; e-мэйл: Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>.

Information about author

Ruslan G. Timofeev, Cand. Techn. Sci., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Still Wines; e-mail: Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>.

Статья поступила в редакцию 15.02.2022, одобрена после рецензии 25.02.2022, принята к публикации 10.03.2022