

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»

« 7 »

05

Д.К. Пургалиев

2015 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Гузик Татьяны Владимировны

«Электрохимическое определение общего содержания органических кислот в винах, виноматериалах и соках», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность работы. Определение кислотности виноматериалов и готовой продукции виноделия является важным этапом оценки их качества, позволяющим комплексно судить о процессах, протекающих в процессе брожения и хранения, а также оценивать качество вина. Помимо универсальности и легкости определения, параметр кислотности коррелирует с органолептическими характеристиками вин, что позволяет делать заключения о причинах тех или иных отклонений от стандартов качества и их связи с нарушениями технологии изготовления или с качеством исходного сырья. Являясь массовым, определение кислотности оперирует в основном результатами титриметрии, имеющими ограничения по точности измерения и применимости для оценки окрашенных, мутных и неоднородных проб. В этой связи актуальна задача совершенствования способов определения кислотности, основанных на использовании инструментальных методов анализа, в частности, кулонометрическом титровании. Ранее на кафедре химии, метрологии и стандартизации Кубанского государственного технологического университета был предложен оригинальный электрохимический метод кислотно-основного титрования с кулонометрической регенерацией реагента и возможностью параллельного проведения трех измерений за счет использования системы последовательных ячеек с общей электродной системой. Представленную диссертацию можно рассматривать как продолжение исследований в данном направлении. В ней ставится задача применения указанного подхода к решению задачи идентификации вин, виноматериалов и соков с учетом особенностей кислотно-основных взаимодействий органических кислот. Учитывая вышесказанное, тему диссертации Т.В. Гузик можно считать *актуальной, научно и практически значимой.*

Диссертационная работа Т.В. Гузик изложена на 123 страницах компьютерной верстки, содержит 56 рисунков и 21 таблицу. В списке цитируемой литературы приведены библиографические описания 116 источников российских и зарубежных авторов. Приложение содержит описание обработки данных, видов кривых титрования (всего 23 рисунка и 9 таблиц).

Диссертация Т.В. Гузик имеет традиционное строение и состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных библиографических источников и приложения.

Введение содержит общее обоснование актуальности выбранной темы исследования, формулирует положения, составляющие его научную новизну и практическую ценность, а также положения, выносимые на защиту. Приведено общее описание структуры диссертации и сведения о личном вкладе автора и апробации полученных результатов.

Аналитический обзор начинается со сведений о биохимических процессах, определяющих образование и накопление в винограде органических кислот. Далее автор приводит современные методы оценки качества вин и идентификации винодельческой продукции, основанные на параметрах кислотности. Основное внимание уделено кулонометрии и кулонометрической генерации реагентов в кислотно-основном титровании. Способ, предложенный в Кубанском государственном технологическом университете, с успехом применяли для определения суммарного содержания титруемых кислот, выявления подлинности сортов винограда, а также для суммарного определения щелочных и щелочно-земельных металлов и основных аминокислот. Помимо этого, рассмотрены свидетельства существования в водных растворах органических кислот димеров, влияющих на форму кривых титрования. Характеризуя обзор в целом, следует отметить, что он дает адекватную оценку существующим представлениям о формах нахождения органических кислот в водных растворах и связи кислотности с особенностями биохимических процессов, протекающих при накоплении сахаров и последующем брожении виноградного сырья. К числу недостатков следует отнести большой удельный вклад в цитируемую литературу ссылок на тезисы доклада отечественных конференций, региональные сборники и вторичные источники информации (диссертации). В ряде случаев были бы желательны ссылки на более поздние работы. В частности, ссылка на учебник по физиологии растений издания 1929 г. [29] вряд ли уместна.

Экспериментальная часть содержит описание автоматизированной установки, совмещающей кулонометрическое генерирование реагента и потенциометрическую систему измерения pH, разработанной ранее и использованной в работе. Приведены метрологические характеристики оценки pH и общий протокол измерения. Раздел 2.2 Экспериментальной части посвящен структуре димеров монокарбоновых кислот в водных раство-

рах. В нем автор рассматривает свидетельства существования димеров, дает уравнения математической модели диссоциации димеров кислот и распределение форм кислот в зависимости от их концентрации и pH раствора. Аналогичным образом построен раздел 2.3, в котором представления об ассоциации распространены на более сложные многоосновные кислоты. Автор постулирует существование циклических димеров многоосновных кислот, базируясь на результатах предыдущих исследований других авторов, с доказательством факта димеризации по форме кривых титрования (на примере янтарной кислоты и ее аналогов). Аналогичный димер предложен для лимонной кислоты. Во всех случаях доказательством справедливости модели выступает соответствие экспериментальных данных (кривой титрования и распределения ионизированных форм кислот) реконструированной по модели кривой.

Раздел 3. «Анализ экспериментальных данных и построение математической модели» начинается с констатации расхождения данных кулонометрического титрования слабых органических кислот и результатов, ожидаемых исходя из литературных значений кислот их ионизации. Далее автор формализует обработку экспериментальной кривой титрования с установлением характеристических параметров, таких, как время титрования (определяет сумму титруемых кислот) и скачки pH. Характеристические точки перегиба определяют различие в белых и красных винах, поскольку зависят от многообразия органических многоосновных кислот и свободных аминокислот, присутствующих в вине. Предложен подход к идентификации вин, основанный на экстраполяции кривой pH-зависимости степени оттитрованности кислот образца. На сходном принципе основаны способы определения суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также свободных аминокислот. Последний вид анализа подкреплён результатами независимого определения аминокислот с помощью капиллярного электрофореза.

Характеризуя диссертацию Т.В. Гузик в целом, необходимо отметить, что это большое самостоятельное исследование, в котором используется современный инструмент химика-аналитика, включающий построение математических моделей и грамотное использование литературных спектральных данных для обоснования оригинальных подходов к обработке и интерпретации кривых кислотно-основного титрования вин и виноматериалов. К числу наиболее интересных результатов следует отнести предлагаемые критерии классификации вин и оценки их натуральности по количественным диапазонам вариации специфических критериев, устанавливаемых, помимо собственно титрования, с помощью панели экспертов-дегустаторов.

Научная новизна проведенного исследования связана с учетом сложных процессов ассоциации кислот при интерпретации кривых титрования, а также с новыми подходами к

количественной оценке кривых титрования, расширяющей получаемую информацию по общей и титруемой части органических кислот, присутствию свободных аминокислот и щелочных и щелочноземельных металлов.

Практическая значимость работы связана с оригинальной установкой по титрованию вин и виноматериалов с кулонометрической генерацией реагента, а также с методиками определения компонентов вин и виноматериалов, имеющих значение в качественной оценке подлинности вин.

Несмотря на общую положительную оценку работы, к ней имеется ряд замечаний.

1. Материал диссертации неудачно структурирован. Выбранный стиль изложения в ряде случаев затрудняет понимание того, что сделано самим автором, а что - раньше и только привлекается как аргумент в обсуждении нового материала. В частности, во введении утверждается, что оригинальная установка для кислотно-основного титрования с кулонометрической генерацией реагента создана ранее (работы [2-10]), однако эта же установка фигурирует в выводах и положениях, составляющих практическую значимость исследования. Весьма сложно разделить аргументы «со стороны» и собственные формулировки автора в обсуждении процессов ассоциации органических кислот. Автор, на наш взгляд, достаточно произвольно разделил разделы 2 и 3, при этом собственно описание поставленного эксперимента оказалось «размазанным» по работе. Существуют значительные повторы текста касательно обоснования необходимости кулонометрического титрования и принципа действия автоматической установки.

2. Значительная часть экспериментальной части посвящена вопросам ассоциации органических кислот и природе ассоциатов. При этом многие исходные данные взяты из региональных малодоступных журналов, присутствуют ссылки на тезисы доклада. Сами условия исследования ассоциатов иногда весьма далеки от существующих в объектах анализа. В частности, в общем ряду рассмотрены сведения, полученные в органических растворителях, воде и результаты компьютерного моделирования (условный вакуум). Автор не учитывает совместного присутствия в вине нескольких кислот и возможного образования смешанных ассоциатов нескольких кислот и/или аминокислот. Результаты математического моделирования фактически не используются в дальнейшем анализе проб вин за исключением констатации самого факта присутствия органических кислот в титруемой смеси, на наш взгляд, достаточно тривиального.

3. В работе недостаточно представлена статистическая обработка результатов. За исключением повторяемости собственно кривой титрования нет данных по воспроизводимости специфических точек (перегибов кривых) в серии образцов одного вина, разных вин одного качества, искусственных образцов (фальсификатов) вина и т.д. Сама методо-

логия констатации правильности модели по совпадению хода экспериментальной и построенной (смоделированной) зависимости не свободна от критики. Гладкая кривая без выраженных экстремумов достаточно легко аппроксимируется разными видами зависимости с четырьмя параметрами. Поэтому полученный результат соответствия не гарантирует того, что иная модель с другим корреляционным уравнением не опишет экспериментальную кривую столь же хорошо. Отсутствует анализ качества экстраполяции при определении специфических параметров, характеризующих подлинность вина (глава 3). Неопытно, построение нелинейной зависимости по трем точкам при наличии практически континуального участка кривой – это результат высокой точности экстраполяции или простое желание уменьшить трудоемкость данного способа обработки результата.

4. Соки, упомянутые в заголовке, представлены в работе единичными кривыми титрованиями, они не обсуждаются при моделировании поведения органических кислот и при критериальной оценке качества.

Возможно, какие-то ответы на данные замечания присутствуют в более ранних работах данной научной группы, не вошедших в обсуждение новых результатов.

Содержание диссертации достаточно полно изложено в автореферате и основных публикациях, включающих 4 статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК, и 3 тезисов и материалов конференций. Получено свидетельство на базу данных и патент на полезную модель.

Выводы в целом логичны и следуют из представленных результатов, хотя можно было бы пожелать большей конкретики в представлении результатов (оценка показателям прецизионности – каким?, ... количественные диапазоны специфических критериев – какие?).

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, участии в интерпретации результатов, написании статей, подготовке докладов и выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

С диссертацией Т.В. Гузик следует ознакомить Санкт-Петербургский государственный университет, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г.Москва), Томский национальный исследовательский политехнический университет, а также ведомственные лаборатории, специализирующиеся в анализе пищевых продуктов.

Исходя из вышесказанного, считаем, что диссертация Гузик Татьяны Владимировны «Электрохимическое определение общего содержания органических кислот в винах, виноматериалах и соках» соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия и

удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития электрохимических методов анализа пищевых продуктов. Автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры аналитической химии Химического института им.А.М.Бутлерова ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», протокол № 11 от 05.05.2015 г.

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГАОУ ВПО

«Казанский (Приволжский) федеральный университет», д.х.н., профессор,

г.Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18

тел. 8-843-2337491,

e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Г.А.Евтюгин

