

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Титаренко В.О.
на тему «Оценка качества и региональной принадлежности вин по
многоэлементному составу почв и винограда», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия»

В последние годы стали заметны две тенденции - снижение покупательной способности населения и рост акцизов, а, следовательно, и цен на алкогольную продукцию с целью наполнения государственного бюджета. Обе тенденции обуславливают рост объема фальсифицированного алкоголя во всех сегментах. В этих условиях совершенствование методов контроля качества алкогольной продукции становится весьма важной задачей.

Диссертация Титаренко В.О. посвящена разработке аналитических методов контроля качества и атрибуции вин по совокупности характерных элементов в ягодах, вине и почвах винодельческих регионов. Ввиду сказанного выше актуальность работы не вызывает сомнений.

Перед тем, как перейти к изложению Отзыва на работу, хотел бы высказать свое общее мнение о диссертационных работах по аналитической химии. Существует достаточно распространенное мнение о том, что новизна диссертации по аналитической химии должна определяться только разработкой новых методов или методик, новых материалов, используемых для анализа (сорбенты и т.п.), новых методов обработки данных. По моему глубокому убеждению, к перечисленным аспектам «новизны» может и должна быть добавлена разработка комплекса методов и методик получения и обработки данных, позволяющего более полно, чем ранее, характеризовать объект анализа и, в результате, классифицировать различные сходные объекты по разработанным критериям. Диссертационная работа В.О. Титаренко полностью удовлетворяет такому подходу и по моей оценке, несомненно, имеет необходимые признаки новизны.

Диссертация состоит из **Введения, Литературного обзора и основной части**, в которой излагаются экспериментальные результаты и их обсуждение, списка использованной литературы из 190 источников, содержит 43 таблицы и 24 рисунка. Сразу же оговорюсь, что выбранная автором структура диссертации, на мой взгляд, не очень удачна. Все результаты и обсуждения сведены в один большой раздел и множество пунктов и подпунктов. Это, в определенной степени, затрудняет и чтение работы, и написание отзыва. Излагать суть

отдельных частей текста с четырьмя уровнями дробности - задача непростая. Было бы значительно проще и оппонентам и потенциальным читателям работы, если бы материал был структурирован в главы и параграфы.

В **литературном обзоре** дается краткое описание методов характеристики качества вин и их региональной принадлежности, которые используются в настоящее время в соответствии с действующими нормативными документами. Рассматриваются методы установления компонентного и элементного состава вин, подходы к подлинности вин, методы установления региональной принадлежности вин. Поскольку для оценки качества продукции приходится обрабатывать достаточно большие массивы аналитических данных, диссертант кратко описывает используемые в настоящее время методы статистической обработки данных. Проведенный анализ имеющейся литературы заканчивается выводом о том, что существующие российские регламенты оценки качества и региональной принадлежности вин не в полной мере решают проблему выявления фальсификатов и в значительной степени ориентированы на контроль безопасности алкогольной продукции. Отмечается, что по действующим нормам контроль подлинности и региональной принадлежности осуществляется по ограниченному набору элементов. Проведенный обзор позволяет автору сформулировать цель диссертационной работы - разработка и усовершенствование методов многоэлементного анализа элементного состава почв, ягод и вин с последующей статистической обработкой результатов для оценки качества и региональной принадлежности виноградных вин.

Основной материал работы собран во **второй раздел** с пятью подразделами, которые можно считать главами при традиционном представлении материала, и которые, в свою очередь, разбиты на несколько пунктов и подпунктов каждый. В первом описаны использованные в работе реактивы, оборудование, методы приготовления калибровочных растворов и методы пробоподготовки ягод, вина и ацетатно-аммонийных вытяжек почв. Диссертант остановился на анализе только ацетатно-аммонийных вытяжек для определения элементов, считая, что только такие формы усваиваются растениями и в процессе производства вина переходят в конечный продукт.

Важным этапом работы, описанном в этом пункте, явилось проведение аналитических процедур в соответствии с действующими нормативами и по общепринятым методам анализа. В выбранных для исследований образцах вин разных марок и из разных регионов

определялись стандартные показатели – концентрации сахара, спирта, лимонной кислоты, зольности и т.д. Цель этих исследований заключалась в том, чтобы определить, насколько эти показатели позволяют сделать однозначный вывод о подлинности конечной продукции. Уже на этой стадии были выявлены несколько образцов, показатели зольности которых выходили за границы интервалов, характерных для натуральных вин.

Значительная часть работы автора была сосредоточена на получении результатов многоэлементного анализа вытяжек почв, ягод и винной продукции методом ИСП-АЭС и разработке методов статистической обработки результатов анализа с целью выявления соответствия вин заявленным географическим зонам и производителям. Результаты этих исследований изложены на 52 страницах в пп 2.3 – 2.5. С использованием разработанных ранее статистических моделей проведен скрупулезный анализ громадного массива данных по многоэлементному анализу ацетатно-аммонийных вытяжек почв из двух районов Краснодарского края и шести наименований вин, произведенных разными изготовителями. Интересным результатом в этом разделе работы является установление того факта, что, как правило (хотя и не всегда), фальсификат можно выявить и при использовании стандартизированных методов контроля. Однако, для установления региональной принадлежности вина и соответствия его торговой марке традиционных методов контроля уже недостаточно. Следуя методикам, предложенным ранее в группе КубГУ, методом дискриминантного анализа проведена статистическая обработка результатов определений элементов-маркеров (Al, Co, Cu, Mn, Ti, Zn, Ba и Rb) с целью выявления соответствия заявленным маркам вина и их региональной принадлежности. Выявлены образцы, выпадающие из установленных диапазонов значений функций, что дает основание сомневаться в их подлинности и региональной принадлежности. Основным выводом из результатов выполненных исследований является доказательство того факта, что для идентификации марки напитков и их региональной принадлежности недостаточно проведения их испытаний по показателям, установленным действующими нормативными документами. Для более объективной характеристики вин требуется сопоставление различных независимых параметров и привлечение современных методов статистической обработки результатов определений.

Интересным и важным следует признать исследования по выявлению соответствия элементного состава вина и почв его произрастания, описанные в п.2.3. Подробно описаны

методы пробоподготовки как ягод и образцов вин, так и аммонийно-ацетатных вытяжек почв, на которых выращиваются соответствующие сорта вин. Для анализа состава ягод испробованы три способа – сухая минерализация, кислотная минерализация и минерализация с использованием СВЧ нагрева. Показано, что все три способа обеспечивают достаточно хорошее совпадение результатов. Следует отметить, что обсуждая результаты, приведенные в табл.13, автор не вполне правомерно отмечает «некоторое занижение результатов при использовании способа кислотной минерализации». Данные таблицы не подтверждают пессимизм автора, практически все результаты по всем определенным элементам находятся в пределах доверительных интервалов. Показано, что использование СВЧ-минерализации позволяет значительно сократить время пробоподготовки по сравнению с стандартизированным методом сухой минерализации. В этом же разделе проведена оптимизация параметров спектрометра для получения максимального аналитического сигнала при определении 20-и элементов методом ИСП-АЭС. Найдены оптимальные скорости потоков аргона и мощность генератора. Следует, однако, отметить, что более правильно оптимизировать мощность генератора не по величине аналитического сигнала, а по отношению сигнал/фон, поскольку с ростом мощности растет и уровень фона.

Соискателем выполнен большой объем исследований по установлению влияния матричных компонентов проб на аналитические сигналы аналитов. Это совершенно необходимая часть при разработке любой методики анализа. Опять следует отметить большой объем и тщательность проведенных исследований. Таблица 18 иллюстрирует трудолюбие автора и большой объем проделанной работы, но является абсолютно избыточной. По-моему, достаточно было просто в тексте написать, что наклоны ГГ (чувствительность) и свободные члены совпадают в пределах экспериментальной ошибки. А еще проще – написать, что величины АС всех исследованных микрокомпонентов не менялись в пределах ошибок при наличии в модельных растворах макрокомпонентов. Сделанные комментарии к рисункам 15-17 не полностью соответствуют гистограммам. Например, на рис.15 не видно значимого снижения АС ни по одному элементу для концентраций буфера больше 50%. На рис.16 снижение АС калия заметно уже при 25% буфера, также и на рис.17 снижение только по Zn (плохая цветовая гамма) заметно уже при 25% буфера. Вообще все гистограммы мало информативны без доверительных интервалов величин АС. При этом основной вывод из проведенных экспериментов совершенно правильный – для учета влияний

надо использовать калибровочные растворы на подобных матрицах (matrix matched calibration).

В конце раздела описаны результаты определения характеристических элементов в почвах и ягодах винограда. Получен более или менее очевидный, но важный результат о значительной корреляции аналитов в почвах и ягодах. Особенно интересно, что виноград одного сорта, выращенный на разных почвах, имеет разный элементный состав, определяемый почвой произрастания. Этот результат дает возможность устанавливать региональную принадлежность винодельческой продукции.

В подразделах 2.4 и 2.5 приведены результаты статистической обработки определений элементного состава красных и белых вин. Результаты этих обработок представлены в виде наглядных профилей вин разных марок, изготовленных разными производителями (Рис. 20 и 22). Помимо наглядных профилей приведены также и объемные таблицы с полным массивом данных по элементному составу марок Шардоне, Рислинг и Мускат произведенных в различных географических зонах Краснодарского края. С использованием дискриминационной статистической модели проведена оценка региональной и сортовой принадлежности красных сухих, белых сухих и полусухих вин. Выявлено несколько случаев несоответствия некоторых образцов вин заявленным маркам и/или регионам выращивания.

В последнем разделе (п. 2.6) проведена апробация предложенной статистической модели. Разработан программный модуль, позволяющий по содержанию выбранных для построения модели элементов оценить сортовую принадлежность вина и регион его производства.

Подводя итог диссертационной работы В.О Титаренко, следует отметить громадный объем выполненных исследований и высокий уровень современной статистической обработки и осмысления результатов. Можно признать, что поставленная цель работы: *«разработка методики выявления подлинности и соответствия географическим названиям в условиях старых, ограниченных ГОСТов и стандартов»* (стр.9) успешно достигнута. Разработана методология определения сортовой и региональной принадлежности вин, а в ряде случаев и производителя. Эти результаты, будучи внедренными в службы аналитического контроля позволили бы в значительной степени снизить объем фальсификата и недобросовестную конкуренцию на жестком рынке производства вин.

Как к любой работе к Диссертации В.О. Титаренко можно предъявить некоторые замечания и вопросы:

1. В выводах к литературному обзору не хватает четко сформулированных утверждений, почему и в каких аспектах существующая нормативная база оценки качества вин недостаточна и нуждается в совершенствовании.
2. Уже в основной части работы, подводя итог определений «классических» показателей (зольность, щелочность, цветовые характеристики), автором делается вывод (стр.70): *«анализ комплекса показателей может обеспечить высокую достоверность оценки качества и подлинности вин»*. Из этого утверждения можно сделать вывод, что качество вин вполне надежно определяется и без их многоэлементного анализа. Если этот так, то новизна и ценность выполненной работы определяется более узкой, но важной проблематикой – разработкой методик атрибуции продукта к месту произрастания винограда и к заявленному производителю. Так ли это?
3. В пункте «Цель работы» п.п. 2,3 следовало либо убрать, либо более конкретно сформулировать. За три декады развития метода ИСП-АЭС *«...особенности определения металлов в образцах почв и винограда...»* изучены столь подробно, что приведенная общая формулировка в качестве цели работы выглядит недостаточно весомо.
4. Остается некоторый вопрос к разделу, посвященному пробоподготовке анализируемых образцов. Описанные способы являются стандартизированными или разработаны автором? Из материала, представленного соискателем, не совсем понятен уровень новизны предлагаемой схемы пробоподготовки. Если, по мнению автора, эти способы не применялись к ягодам винограда, следовало это четко обозначить в тексте.
5. Сделанный в конце п.1.2 вывод: *«... нет единого подхода к оценке качества и подлинности вин»* не вполне корректно сформулирован. Подходы есть и большинство из них «единые» т.е. общепринятые. С моей точки зрения не было достаточно **надежных** критериев оценки качества вин. Поиску таких надежных критериев, основанных на установлении «образов» вин по совокупности их элементного состава, и посвящена работа.
6. На стр.55 диссертации приводится состав «холостого раствора», выбор которого не вполне понятен. Если добавка Са диктуется его эффективным вымыванием из почв, то чем определяется уровень добавки и почему только Са, а не другие макрокомпоненты?

Аналогичный вопрос по поводу холостого раствора в п.2.1.2.5. – чем обусловлен уровень добавок К, Са. Следовало привести средние содержания этих элементов в почвах и вытяжках для обоснования выбранных уровней добавок.

7. На стр.81 текста диссертации после таблицы появляется термин «модельный раствор». Ранее говорилось только о калибровочных растворах. Вопрос об учете фона всегда непростой. Для правильного выбора точек по обе стороны от линии для линейной экстраполяции желательно иметь раствор с тем же набором макрокомпонентов, но без аналита (определяемого элемента).

8. В тексте диссертации, к сожалению, имеются достаточно большое число неудачных выражений, опечаток. Крайне неудачны Рис.3,4 и их текстовое описание. Что такое «параметры функции» или «функции дискриминации» почвы и вина? На стр.88. появилось еще одно неопределенное ранее понятие – «фоновый» компонент, как это понимать? В Таб.7 следовало бы привести референтные (или предельные) значения параметров. На стр.57. и далее приводится непривычная нумерация калибровочных растворов и др.

Сделанные замечания не меняют общую высокую оценку проведенной работы. Важным достоинством диссертационного исследования является ее практическая направленность, результатом которой явилась разработка схемы оценки качества и географической принадлежности сортов вин, основанная на взаимосвязи между минеральным составом ягод винограда, почв с соответствующих виноградников и готовой продукции. Научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и базируются на большом объеме теоретического и экспериментального материала, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в современной аналитической химии вина. Объем диссертационной работы и полученные результаты позволяют сделать вывод об успешном выполнении поставленных задач. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, ее результаты в полной мере опубликованы в открытой печати.

Диссертационная работа Титаренко Виктории Олеговны представляет законченное самостоятельное исследование, выполненное на высоком научном уровне, научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о

