

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Якубы Юрия Федоровича

«Контроль качества винных дистиллятов и виноградных вин. Проблемы и аналитические решения»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность. В последнее время виноградное вино все чаще становится объектом фальсификации, а внедрение упрощенных технологий с нарушением регламента сказывается на качестве и натуральности винодельческой продукции, содержащей более 800 биологически активных соединений с бактерицидными и антиоксидантными свойствами. Органолептические характеристики виноградных вин формируются летучими и нелетучими компонентами. Современные инструментальные методы контроля обладают ограниченным количеством сравниваемых показателей и не всегда пригодны для исследований вспомогательных материалов, винных экстрактов и концентратов. Разработка и обоснование методического подхода к оценке качества, установление критериев подлинности и натуральности винодельческой продукции, а также комплекса аналитических методов контроля технологически важных показателей виноградных вин и винных дистиллятов является **актуальной** задачей.

Соответствие научной специальности.

Успешное решение важнейших химико-аналитических задач (разработка электрофоретических и/или хроматографических вариантов массовой концентрации приоритетных органических и неорганических аналитов в винных дистиллятах и в виноградных винах; идентификация исследуемых образцов по характеристическому профилю; вероятностно-статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин и т.д.) обеспечило возможность диссертанту достижения основной цели диссертационной работы. Перечисленные задачи соответствуют научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 306 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов (содержащей 7 глав), выводов, приложения, библиографического списка использованной литературы из 327 наименований, 88 таблиц и 65 рисунков.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель работы и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость,

приведены основные положения, выносимые на защиту. Описаны структура и объем работы, сведения об ее апробации и определен личный вклад автора.

В литературном обзоре проведен анализ отечественных и зарубежных источников и нормативных документов, посвященных вопросам химического состава и контроля качества виноградных вин и виноматериалов; методических подходов к оценке качества и установлению региональной принадлежности вин, сочетающих возможности инструментальных методов, математического моделирования и статистики; хроматографических и электрофоретических методов анализа этих объектов. Диссертантом высказано предположение, что для установления не только химического состава вин, но качества и подлинности продукции требуется разработка новых решений существующих проблем.

В главе 2.1 «Объекты и методы исследований» приведено описание средств измерений, реактивов и материалов. Объекты исследования - образцы натуральных сухих красных и белых виноградных вин российского производства, винные дистилляты, а также купажные виноградные вина и фальсификаты. Основные инструментальные методы анализа: капиллярная газовая хроматография (ГХ), капиллярный электрофорез (КЭ). Статистическое моделирование взаимосвязи дегустационной оценки вин и содержания летучих компонентов, учет степени их влияния на аромат виноградного вина в заданных границах соответствия качества осуществлялись в среде пакета STATISTICA 10.

В главе 2.2 «Разработка современных методик анализа вина. Обоснование методов анализа» аргументирован выбор методов ГХ и КЭ. Предложены методические подходы к ГХ определению компонентов винных дистиллятов и виноградных вин. Автором работы проведено сравнение результатов определения массовой концентрации альдегидов и спиртов в модельных растворах различными методами. Обнаружено, что некоторые спирты не участвуют в фотоколориметрической реакции и не вносят вклада в суммарное содержание. Метод анализа с фуксинсернистым реактивом искажает результаты измерений концентраций метанола при его содержании менее 0,01%. Количественное определение 2-пропанола и 2-бутанола в дистиллятах и винах из-за низких концентраций их в анализируемых объектах химическими методами практически невозможно. Таким образом, востребованность метода ГХ при решении данных задач убедительно аргументирована. При этом обращается внимание и на значительное содержание в винодельческой продукции ионных аналитов, антоцианов, углеводов, аминокислот, фенольных соединений, что требует в качестве альтернативы и дополнения применения электрофоретического метода анализа.

В главе 2.3 «Электрофоретическое определение ионных компонентов виноградных вин» представлены данные по определению методом КЭ ионов калия, натрия, магния, кальция, аммония, общего азота. Их содержание характеризует качество и натуральность, виноградного вина. Найден интервал варьирования массовой концентрации калия (400–1100 мг/дм³) в натуральных винах высокого качества. Диссертантом предложен вариант электрофоретического определения аммонийного азота. Это принципиально, поскольку содержание ионов NH₄⁺ в винах свидетельствует об интенсивности процессов дезаминирования аминокислот, деградации азотистых веществ, и косвенно, о качестве виноградного вина. Важным этапом явилась грамотная стратегия пробоподготовки, включающая СВЧ-минерализацию или окислительное термическое разложение пробы.

В главе 2.4 «Электрофоретическое определение основных неорганических ионов хлорида, сульфата, нитрата, нитрита» представлены результаты выполнения измерений массовой концентрации анионов в винодельческой продукции методом КЭ. Особенность определения нитрат и нитрит-ионов в натуральных виноградных винах состоит в том, что их концентрации (1–10 мг/дм³) приходится измерять на фоне значительного содержания хлоридов (до 100 мг/дм³). При разработке методики электрофоретического определения общего фосфора в пробах вина диссертантом для количественного окисления фосфорных соединений предложено проводить СВЧ-минерализацию под давлением. Разработаны методики определения массовой концентрации фенилаланина, триптофана и тирозина – существенной органолептической характеристики винодельческой продукции. Установлено, что найденные концентрации аминокислот в виноградных винах являются одним из показателей их натуральности. Диссертантом решена проблема и электрофоретического определения углеводов: разработана и внедрена методика выполнения измерений массовой концентрации углеводов в винодельческой продукции методом КЭ.

В главе 2.5. «Установление критериев и подходов комплексной идентификации натуральности вина» обсуждается и экспериментально подтверждается тот факт, что по массовой концентрации калия, зольности и соотношению этих параметров можно оценивать качество вина. Независимо разработан вариант идентификации образцов виноградного вина по интегральному профилю фенольных веществ.

В главе 2.6 «Вкусовая оценка качества натуральных вин с использованием методов математической статистики» представлены регрессионные модели, описывающие характер стохастической взаимосвязи между содержанием аминокислот и

дегустационной оценкой. Показано, что вкусовые характеристики вин определяются содержанием титруемых кислот, свободных аминокислот и продуктами их деструкции, минеральной составляющей, фенольными компонентами. Установлено, что в отклик *дегустационная оценка* наибольший статистически значимый вклад вносит предиктор C_{Pr} (*пролин*), а наименьший – C_{Arg} (*аргинин*). Выявлены основные аналиты, влияющие на вкусовые особенности вин: *пролин, треонин, аргинин*. При этом дегустационные оценки соответствуют концентрации приоритетных аминокислот в винах.

В главе 2.7 «Вероятностно-статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин» рассмотрена возможность прогнозирования качества виноградных вин методами математической статистики при известных концентрациях конкретного набора (ацетальдегид, этилацетат, метанол, высшие спирты, уксусная кислота, фурфурол) летучих и нелетучих веществ. Построено адекватное уравнение регрессии, позволяющего прогнозировать дегустационную оценку для вин *высокого, среднего и низкого* качества. Интеграция методов *дискриминантного анализа* и *общих линейных моделей* обеспечила более достоверный прогноз дегустационной оценки для вин широкого спектра: от фальсификатов до высокого качества. Значимым результатом является разработанный диссертантом программный модуль, позволяющий по концентрациям летучих веществ сначала определить качество вина в номинальной шкале, а затем с учетом принадлежности вина к одному из четырех классов – *высокое, среднее, низкое, фальсификат* - вычислить прогнозное значение дегустационной оценки. Таким образом, предложен альтернативный способ обработки результатов экспертных оценок в балльной шкале, основанной на использовании метрик многомерных пространств. Представленная в работе диаграмма рассеяния канонических значений дополнительно подтверждает возможность по результатам химического анализа вин посредством классификационных функций с высокой точностью определить их принадлежность к одному из четырех классов.

Достоверность основных результатов и выводов

Степень достоверности результатов не вызывает сомнения, так как обеспечена применением современных физико-химических методов анализа и аттестованных методик, а также методов статистической обработки массива экспериментальных данных.

Полученные в диссертационной работе экспериментальные данные и сделанные на их основе выводы являются новыми и оригинальными и представляют как **научную**, так и **практическую** значимость. Автореферат в целом отражает основное содержание диссертации.

Обоснованность научных положений, вынесенных на защиту. На защиту вынесено 11 научных положений, основанных на достоверных экспериментальных данных, приведенных в соответствующих разделах диссертационной работы. В целом, эти положения отвечают заявленным целям и задачам работы.

Научная новизна. Впервые предложен и теоретически обоснован научно-методический подход по установлению качества виноградных вин регионального происхождения, способов их комплексной идентификации хроматографическими и электрофоретическими методами анализа и вероятностно-статистического моделирования. Обоснованы критерии и подходы для комплексной идентификации и оценки натуральности виноградных вин и винных дистиллятов, включающие установление характерных аналитов, содержащихся в виноградных винах, определение нижних и верхних концентрационных пределов содержаний этих соединений, формирующих характеристические профили различных категорий качества вин.

С использованием методов статистического анализа выявлены комплексные показатели качества вин, базирующиеся на совокупности количественных характеристик единичных показателей и их органолептической оценки, на основании которых построены регрессионные модели, позволяющие с высокой достоверностью вычислить дегустационные оценки виноградных вин в заданных границах содержания. Для различных категорий виноградных вин с применением методов дискриминантного анализа и общей линейной модели при известных содержаниях в вине ацетальдегида, этилацетата, метанола, фурфурола, высших спиртов, уксусной кислоты построена линейная модель для определения качества виноградных вин в номинальной шкале с последующим достоверным прогнозированием дегустационной оценки.

Практическая значимость работы. Разработан и внедрен ряд оригинальных аналитических решений для контроля компонентного состава виноградных вин методами капиллярной газовой хроматографии и капиллярного электрофореза.

Разработан и реализован комплекс авторских методик для контроля качества виноградного спирта-сырца и винного дистиллята методами капиллярной газовой хроматографии и капиллярного электрофореза. Предложена вкусовая оценка качества натуральных вин с использованием методов математической статистики с применением дискриминантного анализа и метода общих линейных. Оценка согласованности экспертных заключений решена с использованием позиционного анализа. Построены регрессионные уравнения, позволяющие оценить степень влияния на аромат и

аналитическую оценку тех или иных компонентов в заданных границах соответствия качества. Методами математической статистики исследована взаимосвязь дегустационной оценки виноградных сухих вин с содержаниями основных летучих веществ.

По диссертационной работе возникли вопросы и замечания.

1. Отмечено, что *«рассмотрен **новый** альтернативный способ обработки результатов экспертных оценок в балльной шкале, основанной на использовании метрик многомерных пространств»*. Является ли он новым?

2. Почему при электрофоретических экспериментах, выполненных в данной работе, столь невелики значения эффективности?

3. В тексте диссертации утверждается, что введение глицерина в состав фонового электролита увеличивает концентрацию активных компонентов. Каким образом?

4. Утверждается, что *«Подобраны условия определения суммарного содержания углеводов, без разделения компонентов, что может быть использовано в некоторых упрощенных анализах биообъектов»* (стр. 160). Требуется комментарий.

5. Как соотносятся используемые в работе термины *порог обнаружения, предел чувствительности определения с пределом обнаружения, пределом детектирования?* А на стр. 44 отмечено, что соответствующие действия позволили *повысить предел их обнаружения до 1 мг/дм³* (наверное, все-таки понизить?)

5. Подготовку кварцевого капилляра к работе некорректно называть *модификацией*. Смысловая нагрузка понятия «модификация» стенок кварцевого капилляра другая. А вот введенный в фоновый электролит ЦТАБ модифицирует стенки капилляра, а не электролит, как утверждает автором работы (стр. 157).

7. На стр. 102, 125 и др. отмечено, что *«Проведенные эксперименты позволили установить необходимость тщательной промывки капилляра перед каждым анализом пробы»*. А разве это не очевидно?

8. Довольно много стилистических замечаний, влияющих на смысловую нагрузку понятий, а также недочетов, связанных с оформлением диссертации.

- хроматограммы и электрофореграммы должны иметь подписи условий; Рис.15 (стр. 113) *Электрофореграмма градуировочной смеси анионов в оптимальных условиях анализа: для градуировочной смеси в оптимальных условиях форма пиков оставляет*

желать лучшего. При этом, как и в ряде других случаях, нет расшифровки пиков; *Электрофореграмма стандартного раствора аммония* (стр.106, рис.10) содержит еще 4 пика. Что это?; на стр. 132, Рис. 28. *Электрофореграмма разделения фосфат*. Как трактовать эту подпись? На электрофореграмме всего один пик. Что с чем разделяется?; на стр. 124, Рис 21. Электрофореграмма градуировочного раствора фосфата очень неудачна; это относится и к Рис. 37 (стр. 159);

- не все сокращения приведены в списке сокращений, например, ЭДДК, ОIУ; ДПК-ЭДДК-ТЕМЕД и т.д.; в тексте диссертации есть ссылка на строку *прогноз Est* (табл. 69). Но такой строки в данной таблице нет;

- в работе часто используется словосочетание «*анализируемые компоненты*», но анализируемые – *объекты*, а определяемые - *компоненты*.

В целом, несмотря на сделанные замечания, работа оставляет благоприятное впечатление. Намеченная цель достигнута.

Заключение. Тщательное изучение диссертационной работы и ряда публикаций позволяет сделать следующие выводы. Работа Ю.Ф. Якубы ориентирована на создание научно-обоснованной методологии контроля качества вин и винных дистиллятов и установления их натуральности. Рецензируемая диссертационная работа выполнена по актуальной тематике и является завершенным научным исследованием. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02. Работа оригинальна, имеет внутреннее единство, цель работы достигнута. Положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации хорошо обоснованы и соответствуют экспериментальным данным. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов. По материалам диссертации получено 10 патентов на изобретение и свидетельств РФ, опубликована 1 монография, разработаны 6 нормативных документов (ГОСТ и РД), опубликована 31 статья в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК. Результаты работы доложены на представительных научных конференциях. Содержание автореферата и опубликованных трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации. Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Якубы Ю.Ф. является научно-квалификационной работой, разработаны теоретические положения и даны практические рекомендации, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области аналитической химии.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Ю.Ф. Якубы представляет собой законченную научно-квалификационную работу и отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с учетом изменений, введенных постановлением Правительства РФ № 723 от 30 июля 2014 г., а ее автор Якуба Ю.Ф. заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент

Профессор, доктор химических наук
по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия,
профессор кафедры органической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец,
Университетский пр. 26.
Телефон: 8(812) 428 40 44 (раб.)
электронная почта: kartsova@gmail.com

30.11.2016

Карцова Людмила Алексеевна

Личную подпись заверяю

начальник отдела кадров №3

Н. И. Маштева

30.11.2016



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей