

## 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 настоящее время основными приоритетами в мировом развитии винодельческой промышленности, включая науку о вине, являются рост производства и научное обеспечение вин географических указаний и вин с наименованием происхождения. Тенденция, основанная на стремлении производить преимущественно вина высшей категории качества, характеризующиеся стабильно высокими и узнаваемыми органолептическими показателями, обусловлена многими факторами: престиж страны на мировом рынке, обеспечение экономического эффекта за счет реализации вин географических указаний и с наименованием происхождения по более высоким ценам, защита производителей от фальсификации, повышение степени доверия потребителя к производителю продукции и др.

В России Федеральным законом от 31 декабря 2014 г. N 490-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон "О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции" и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» введена новая классификация вин, которая во многом аналогична классификации вин в странах Франции, Италии, Португалии и предусматривает производство вин с защищенными географическим указанием и наименованием места происхождения. Как отмечено Титаренко В.О. в диссертационной работе, действующая нормативная база в РФ далеко не всегда позволяет идентифицировать продукцию и обеспечить защиту наименований от возможной фальсификации. Для контроля вин по географическому признаку необходимо разрабатывать подходы, учитывающие критерии, качественно и количественно

определяемые генотипическими особенностями виноградного растения, факторами местности произрастания винограда, почвенно-климатическими условиями и процессами, протекающими в ходе получения готовой продукции. Таким образом, идентификация вин с защищенным географическим указанием или с защищенным наименованием места происхождения требует устойчивых математически выраженных закономерностей, учитывающих влияние природных и антропогенных факторов. С этой точки зрения диссертационная работа Титаренко В.О. спланирована и выполнена на крайне актуальную тему.

Целью работы является изучение и разработка подходов по оценке качества и географической принадлежности вин на основе многоэлементного анализа, позволяющего с высокой степенью вероятности подтверждать соответствие продукции заявленным требованиям. Трудоемкие сбор и обработка большого массива экспериментальных данных, квалифицированное использование аналитических методов в сочетании с методами математической статистики позволили автору найти удачное решение поставленных в работе задач, а именно: провести анализ современных подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин; рассмотреть различные способы пробоподготовки почв и определить возможность их применения при многоэлементном анализе выбранных объектов методом ИСП-АЭС; предложить научно-методологический подход по оценке качества вина с установлением сорта винограда и географического объекта производства в условиях Краснодарского края, основанный на взаимосвязи между минеральным составом ягод винограда, почв с соответствующих виноградников и готовой продукции; изучить влияние макрокомпонентов (кальция, магния, калия и натрия) на аналитические сигналы элементов при анализе образцов ягод винограда и почв, подобрать оптимальные условия определения выбранных металлов методом ИСП-АЭС; по данным многоэлементного анализа вин построить элементные профили, характеризующие содержание элементов в готовой продукции рассматриваемых географических подзон; по результатам анализа образцов (почв, ягод винограда и вин) с



виноградников установить элементы-маркеры географической принадлежности с выявлением сорта винограда для столовых сухих белых и красных вин, выработанных предприятиями Краснодарского края. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что представленная работа обладает несомненной научной новизной.

Работа выполнена на высоком научном уровне, основные аналитические исследования проведены с использованием современного высокоинформативного метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP-6500 Thermo Scientific (США) с применением СО. Для пробоподготовки была применена автоклавная СВЧ-кислотная минерализация с использованием системы Ethos 1 (Milestone). Полученные данные по многоэлементному составу исследованных образцов были обработаны в среде пакета STATISTICA 10.

Диссертационная работа Титаренко В.О. состоит из введения, двух глав, выводов, списка использованной литературы из 190 источников, содержит 43 таблицы и 24 рисунка.

**В первой главе** – аналитический обзор – автором рассмотрены вопросы формирования компонентного и элементного состава вин с учетом основных факторов, влияющих на качество продукции: сорт, почва, технология. Обсуждены современные подходы к установлению подлинности вин, в основе которых лежит сочетание перспективных методов анализа: элементный анализ, анализ соотношения стабильных изотопов, масс-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс, спектроскопия, методы математической статистики. Особое внимание уделено исследованиям макро- и микроэлементному составу вин, возможным путям накопления данных элементов в винограде и вине, приведены примеры исследования региональной принадлежности вин на основе их минерального состава.

**Во второй главе** – экспериментальная часть – описаны объекты и методы исследований. В качестве объектов исследований были выбраны образцы почв и

винограда, отобранные на виноградниках двух винодельческих предприятий Анапского (ЗАО АФ «Кавказ») и Темрюкского (ОАО АПФ «Фанагория») районов в разные периоды развития виноградного куста (июль и октябрь) в погодноклиматических условиях 2013-2014 гг., столовые сортовые вина, выработанные на предприятиях Краснодарского края, Ростовской области, Чили и Испании, а также купажные вина, произведенные в Краснодарском крае. Отбор проб почв был осуществлен в сезон созревания ягод и сроки сбора урожая способом конверта с глубины 40 см (основная поглощающая зона растения, наименее подверженная техногенным воздействиям) с пяти полей общей площадью 120 га. В этих же точках отбора был собран урожай винограда. Общее число проб почв и винограда составило 160 образцов. В образцах готовой винодельческой продукции были определены обязательные на территории РФ физико-химические показатели, дополнительно контролировали массовую концентрацию золы и ее щелочность, катионы калия и натрия, сумму фенольных веществ, изучали спектральные характеристики в УФ- и видимом диапазоне на спектрофотометре SHIMADZU UV-2401 PC по отношению интенсивности поглощения при длине волны 420 нм к интенсивности поглощения при 520 нм. На основании анализа результатов экспериментальных исследований автором показано, что данных методов для установления региональной принадлежности вин с определением сорта винограда не достаточно, поэтому представлены результаты исследований минерального состава вин, почв и ягод винограда с установлением взаимосвязей между содержаниями элементов в этих объектах.

Автором представлены результаты определения содержаний 20 элементов (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb) в исследуемых пробах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Особое внимание Титаренко В.О. было уделено созданию условий экспериментов для получения достоверных результатов. Автором были грамотно и всесторонне рассмотрены, выявлены и исключены (учтены) возможные ошибки анализа, для чего была оптимизирована пробоподготовка



почв изучаемых объектов, на модельных растворах изучено взаимное влияние микро- и макрокомпонентов, а также фоновых компонентов. Правильность результатов исследований подтверждена применением ГСО при исследовании состава почв и методом «введено-найдено» при определении элементов в минерализатах ягод винограда.

Во второй главе также автором последовательно приведены результаты, полученные путем квалифицированного использования современных статистических методов анализа. Установлены взаимосвязи между элементным составом ягод винограда и почвой виноградника. Получены функции классификации для почв, используемых для выращивания различных сортов винограда. Показано, что дискриминантный анализ с вероятностью в 94% позволяет разделить различные сорта винограда, выявлены значимые факторы дискриминантной функции – содержания Ba, Cu, K, Mg, Mn, Rb, Sr. Важным моментом является установленный автором факт, что виноград одного сорта (Каберне Совиньон), выращенный в различных агроклиматических условиях, может быть дифференцирован в зависимости от региона возделывания, и, несмотря на довольно близкое территориальное расположение рассматриваемых винодельческих предприятий Краснодарского края, содержание элементов в почвах и ягодах винограда (одного сорта) заметно различается.

Приведены результаты исследований элементного состава столовых красных и белых вин. Показана возможность оценки установления сорта винограда и географической принадлежности. Представлена дискриминационная модель, позволяющая разделить исследуемые образцы с вероятностью в 98% в соответствии с географической зоной (подзоной) и наименованием. Определены наиболее значимые элементы для дискриминации: Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Rb, Sr, Zn (региональный признак); Al, Ba, Ca, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Ti (сортовой признак).

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований соискателем:

– подобраны оптимальные условия определения широкого набора элементов (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb) в образцах почв и ягод винограда методом ИСП-АЭС (скорость потоков аргона, скорость подачи анализируемого раствора в высокотемпературную зону плазмы, мощность высокочастотного генератора, процедура получения градуировочных зависимостей с учетом взаимного влияния элементов и компонентов матрицы образцов и др.);

– установлена взаимосвязь между элементным составом различных сортов винограда и типом почв из географического объекта возделывания;

– проведена оценка географической и сортовой принадлежности столовых сухих, полусухих красных и белых вин с использованием дискриминационной статистической модели;

– построены характеристические элементные профили вин изучаемых географических объектов, отличающиеся друг от друга в зависимости от зоны (подзоны). Выявлено, что распределение элементов в винах разных производителей внутри каждой зоны (подзоны) имеет схожий характер. Показано, что полученные дискриминационные модели позволяют классифицировать исследуемые образцы столовых красных и белых вин с вероятностью не ниже 98% относительно географической зоны (подзоны) и сорта винограда;

– проведена апробация предложенной статистической модели на примере различных образцов вин. Для автоматизации вычислений по классификационным функциям разработан программный модуль, позволяющий по содержанию выбранных для построения модели элементов оценить сортовую принадлежность вина и географический объект его производства.

Важным достоинством диссертационного исследования, с учетом прикладного характера работы, является разработка соискателем схемы оценки качества и географической принадлежности столовых сортов вин, основанная на взаимосвязи между минеральным составом ягод винограда, почв с соответствующих виноградников и готовой продукции.



Вместе с тем, по диссертационной работе можно отметить следующие замечания:

1. В работе в качестве объектов исследований были выбраны образцы почв и винограда, отобранные на виноградниках двух винодельческих предприятий Анапского (ЗАО АФ «Кавказ») и Темрюкского (ОАО АПФ «Фанагория») районов. Для уточнения влияющих факторов на результаты исследований следовало бы сравнить, кроме основных ампелографических условий, результаты таксации насаждений (подвой, т.к. все выбранные сорта винограда являются привитыми, год посадки, схема посадки, форма куста, площадь, степень изреженности), агротехнические приемы возделывания винограда, системы удобрений и защиты от вредителей и болезней, технологические процессы и приемы переработки винограда, обработки виноматериалов, так как перечисленные мероприятия приводят к значительным изменениям элементного состава вина.

2. В п. 2.1 «Объекты исследования и методы анализа» приведены только сорта винограда, из которых были выработаны поступившие на исследования готовые вина, причем указанный «Мускат» не является сортом винограда, а характеризует группу мускатных сортов винограда, например: Мускат белый, Мускат Оттонель, Цитронный Магарача и др. Описания сортов винограда, в которых исследовали элементный состав ягод, в данном подразделе нет.

3. В п. 2.3 «Исследование взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания» в качестве объектов исследований были выбраны сорта винограда Каберне Совиньон, Рислинг, Мерло и Мускат Оттонель. Считаю, что выбор сорта винограда Мускат Оттонель не обоснован, так как площадь под этим сортом ограничена, следовало бы заменить его продуктивными и более распространенными сортами, например, Алиготе, Шардоне, Совиньон блан. Кроме того, выбранные автором сорта винограда являются интродуцированными Европейской селекцией и обладают низким адаптивным потенциалом в нестабильных погодных условиях умеренно

континентального климата Краснодарского края, что может приводить к значительным издержкам производства. Поэтому было бы целесообразно выбрать в качестве объектов и высокопродуктивный автохтонный сорт.

4. В таблице 6 «Результаты анализа вин на соответствие показателям ГОСТ 32030-2013 и ГОСТ Р 55242-2012»:

а) указанные нормативы для массовой концентрации титруемой кислоты, в пересчете на винную ( $\text{г/дм}^3$ ) и объемной доли этилового спирта (%) приведены в общем случае, а должны быть для конкретного наименования;

б) массовая концентрация приведенного экстракта указана в  $\text{моль/дм}^3$ , вместо  $\text{г/дм}^3$ ;

в) достоверность полученных автором фактических значений массовой концентрации приведенного экстракта для образцов готовой продукции №№ 1, 2, 7, 13 и 14 вызывает сомнения – значения высокие и не согласуются с литературными данными.

5. В таблице 7 «Массовая концентрация золы и ее щелочность в испытуемых образцах вин» приведены результаты исследований по ГОСТ Р 53954-2010, который устанавливает метод определения массовой концентрации золы в диапазоне измерений от 1,00 до 3,50  $\text{г/дм}^3$  и щелочности золы в диапазоне измерений от 20,00 до 50,00  $\text{мг-экв NaOH/дм}^3$ . Фактические результаты массовой концентрации золы для образцов продукции №№ 5, 14 и щелочности золы №№ 4, 7, 8 ниже нижней границы диапазона измерений и приведены с указанием погрешности, правильно было бы в соответствии с положениями ГОСТ Р 53954-2010 сделать запись менее 1,00  $\text{г/дм}^3$  и менее 20,00  $\text{мг-экв NaOH/дм}^3$  соответственно.

Результаты диссертационного исследования обсуждены в 10 публикациях, включая 4 статьи в реферируемых профильных научных журналах, доложены на втором съезде аналитиков России, IV Всероссийском симпозиуме по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии с международным участием, II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с



международным участием, XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

Несмотря на отмеченные выше замечания, можно заключить, что диссертационная работа Титаренко В.О. базируется на большом теоретическом и экспериментальном материале, соискателем разработаны теоретические положения, получены оригинальные экспериментальные данные, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в современной аналитической химии вина.

Диссертация 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 порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, а ее автор, Титаренко В.О., заслуживает искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент, кандидат химических наук,  
доцент, старший научный сотрудник  
научного центра «Виноделие»  
ФГБНУ СКЗНИИСиВ

 О.Н. Шелудько

350901, г. Краснодар, ул. им. 40-летия Победы, 39  
Тел. (861)252-58-77  
E-mail: scheludcko.olga@yandex.ru

*Подпись Шелудько О.Н. заверяю*  
*Зав. отделом кадров*  *Овчинникова Е.А.*