

## ОТЗЫВ

**официального оппонента Шпигуна Олега Алексеевича на диссертационную работу Якубы Юрия Федоровича на тему «Контроль качества винных дистиллятов и виноградных вин. Проблемы и аналитические решения», на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия**

### **Актуальность исследований**

Диссертационное исследование Якубы Юрия Федоровича на тему «Контроль качества винных дистиллятов и виноградных вин. Проблемы и аналитические решения» посвящено созданию комплексной системы контроля качества и безопасности продуктов виноделия. Важность данного исследования обусловлена уже тем, что имеющаяся нормативно-правовая база мировой и отечественной практики по контролю качества вин далеко не в полной мере обеспечивает полноту их дифференциации по качеству и безопасности. Тема диссертационного исследования весьма актуальна еще потому, что она направлена на повышение качества и установление подлинности виноградных вин, распознаванию фальсификатов.

Соискателем на основе проведенного анализа опубликованных работ и нормативных документов, посвященных вопросам контроля качества и региональной принадлежности вин, а также химического состава винограда и изготавливаемой из него винодельческой продукции, показано его качественное и количественное изменение в процессе винификации, созревания и выдержки вин. Установлены основные группы соединений, содержания и соотношения которых определяют качественные характеристики вин, а также играют важную роль в формировании аромата и вкуса напитка. Обсуждены предпосылки развития рынка поддельной продукции и способы фальсификации вин, примеры использования различных критериев для установления натуральных и фальсифицированных вин, а также подходы их комплексной идентификации и создания системы оценки

качества винодельческой продукции методами физико-химического анализа, проанализированы основные методические подходы к установлению региональной принадлежности вин.

В результате проведенного анализа соискателем отмечено, что официальные нормативные документы Российской Федерации лишь частично гармонизированы с директивами МОВВ, направленными на запрет некачественной и фальсифицированной винодельческой продукцией. На основе анализа опубликованных и своих экспериментальных данных по натуральным красным и белым винам кубанского производства, полученным по традиционным технологиям из европейских и гибридных сортов винограда, соискателю удалось установить диапазон содержаний компонентов, попадающих в вино в процессе ферментации и играющих важную роль в формировании аромата и вкуса напитка.

Т.к. диссертационная работа Якубы Юрия Федоровича выполнялась достаточно продолжительный период (2002-2016 гг.), соискателю удалось за счет многолетних наблюдений выявить достаточно аргументированные, сложные, но весьма важные показатели качества вин. Эти результаты имеют важное теоретическое и практическое значение для установления качества виноградных дистиллятов и вин, обладают научной новизной и, судя по приведенным в диссертациям данным, внедрены в практику аналитического контроля качества винодельческой продукции и ее производства на ряде предприятий Северо-Кавказского региона.

#### **Научная новизна работы.**

Теоретически обоснован и реализован научно-методический подход по установлению качества и подлинности виноградных вин на основе их комплексной идентификации, что является важным достижением современной аналитической химии вина. Соискателем предложен научно обоснованный подход по установлению натуральных и фальсифицированных вин, а также способы их комплексной идентификации и оценки качества с использованием разработанного комплекса оригинальных современных хроматографических и электрофоретических контроля качества виноградного спирта-сырца и винного



дистиллята. Очень важным разделом диссертационного исследования является обоснование критериев и подходов для комплексной идентификации, оценки натуральности виноградных вин и винных дистиллятов на основе данных по характерным веществам, содержащимся в виноградных винах, на основе которых построена модель логистической регрессии, начиная от вин высокого качества до фальсификатов по содержаниям реперных летучих веществ в вине. Соискателем предложен многокритериальный подход для комплексной идентификации и оценки натуральности виноградных вин по характерным веществам в их составе, формирующим профили категорий качества вин.

**Практическая ценность и значимость работы.** Большим достоинством диссертационной работы является высокая практическая ориентированность, научная обоснованность и завершенность представленных исследований. Соискателем разработан, метрологически аттестован и внедрен ряд оригинальных аналитических решений для контроля компонентного состава виноградных вин методом капиллярного электрофореза: РД 50.27.15.18/0001-03 «Методика оценки подлинности вина. Красные сухие вина и виноматериалы», РД 50.27.15.18/0002-03 «Методика оценки подлинности вина. Белые сухие вина и виноматериалы», РД 50.27.15.18/0003-03 «Методика оценки подлинности вина. Шампанские и игристые вина и виноматериалы», РД 50.27.15.18/0004-03 «Методика оценки подлинности вина. Вина натуральные полусладкие и специальных технологий», «Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид, нитрит, нитрат и сульфат-ионов в винодельческой продукции методом капиллярного электрофореза», № 60-10; «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония, калия, натрия, магния и кальция в винодельческой продукции методом капиллярного электрофореза», № 60-11. На основе разработанных и метрологически аттестованных методик контроля и анализа вин и виноматериалов утверждены и внедрены национальные стандарты ГОСТ Р 52841-2007 «Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза» и ГОСТ 51298-99 «Винные дистилляты. Технические условия».

## **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа Якубы Ю.Ф. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, состоящей из 7 разделов, заключения, списка использованной литературы из 327 наименований, 88 таблиц, 65 рисунков и приложения.

Во **введении** соискателем обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, отмечена ее научная новизна и практическая значимость.

**Глава 1** диссертационной работы посвящена аналитическому обзору опубликованных работ и нормативных документов, связанных с проблемами контроля качества и региональной принадлежности виноградных вин. Рассмотрены методические подходы к оценке качества вин, химический состав вин и его влияние на качество напитка, состояние вопроса по контролю качества и анализ вин и виноматериалов, уделив особое внимание методам хроматографии и капиллярного электрофореза. По результатам проведенного анализа соискателем делаются обоснованные выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования.

**Раздел 1** экспериментальной части и обсуждения результатов содержит информацию об объектах и методах исследования, применяемых реагентах, перечень научного и вспомогательного оборудования, специализированного программного обеспечения и методов статистической обработки.

**Раздел 2** экспериментальной части и обсуждения результатов посвящен обоснованию и разработке современных методик анализа вина. Учитывая, что анализ компонентного состава винных дистиллятов и вин выполняют разными методами, соискателем выявлены недостатки химических испытаний и предложено объяснение в различиях получаемой информации, а далее обосновано применение капиллярной газовой хроматографии для оценки количества летучих компонентов. По результатам проведенных исследований разработана



оригинальная методика и установлены границы относительной погрешности измерения массовой концентрации летучих компонентов в винных дистиллятах и виноградных винах в широких пределах их содержаний. Для проведения анализа вин были использованы авторские колонки, предложены условия их заполнения и эксплуатации, обоснована возможность применения серийной капиллярной колонки, исследовано влияние природы газа-носителя для корректировки анализа в условиях ухудшения параметров разделения. Результатом этих исследований является объективная информативность и универсальность современных хроматографических методов и их гибридных аппаратных решений.

**Раздел 3** экспериментальной части и обсуждения результатов посвящен возможности разработки методик электрофоретического определения ионных компонентов в виноградных винах. По результатам проведенных исследований созданы методики, которые были метрологически аттестованы и внедрены методики выполнения измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния и кальция (Свидетельство об аттестации МВИ № 61-10); хлорид-, нитрит-, нитрат- и сульфат-ионов (Свидетельство об аттестации МВИ № 60-10); общего фосфора (СтО 00668034-002 2012) в винодельческой продукции.

Соискатель обосновал и выделил по уровню содержания и влиянию на качество вина аминокислот – пролина, аргинина, треонина, которые являются приоритетными, а также технологически важные  $\beta$ -фенилаланин, тирозин, триптофан. Разработанные методики обеспечены метрологическими характеристиками, учтена степень влияния мешающих компонентов, установлены характеристические диапазоны содержаний, которые могут быть использованы для оценки натуральности продукции. Показана возможность контроля качества виноградного вина и материалов виноделия при определении фруктозы, глюкозы, сахарозы на уровне 0,01-5 г/дм<sup>3</sup>. По результатам проведенных исследований разработана, метрологически аттестована и внедрена электрофоретическая методика определения углеводов в вине, оформленная в форме стандарта организации СтО 00668034-025 2011. Применение КЭ позволило сократить до минимума довольно длительные процессы пробоподготовки в случае определения

свободных аминокислот и углеводов, повысить оперативность и точность измерений.

**Раздел 4** экспериментальной части и обсуждения результатов посвящен установлению и выявлению единичных и интегральных показателей качества виноградных вин. В качестве единичного определена необходимость контроля концентрации калия методом КЭ в вине, построение характеристического профиля по содержанию калия и в развитие подхода – введение дополнительного критерия отношения массы золы к концентрации калия. Такой подход позволил соискателю систематизировать группы вин. Отказавшись от идентификации всего многообразия фенольных соединений вина, автор в качестве реперных веществ выбрал тирозин, сиреневую, миндальную, галловую кислоты и предложил размах изменения концентраций каждого вещества, ориентированный на определенную группу фенольных производных вина. По итогам исследования были разработаны 4 руководящих документа на контроль различных категорий вина; получены типовые электрофореграммы, характерные для качественной и фальсифицированной продукции.

Интересен результат исследований соискателя (**раздел 5**), в которых многоатомные спирты, например, глицерин могут рассматриваться как единичный критерий натуральности, который за счет взаимосвязи с основными и побочными продуктами брожения оказывает значительное влияние на вкусовое восприятие вина и косвенно на аромат. Разработанная газохроматографическая методика позволяет определять в вине не только массовую концентрацию глицерина (0,1-20 г/дм<sup>3</sup>), но и другие гликоли (0,01-5 г/дм<sup>3</sup>). Для реализации такого анализа вин предложено прямое дозирование пробы натуральных и ликерных вин, разработаны условия определения многоатомных спиртов как на насадочных колонках, так и методом капиллярной газовой хроматографии с использованием ДИП; обеспечено получение достоверных результатов: оценена степень влияния продуктов термической деградации пробы вина на результаты анализа и стабильность работы хроматографической колонки.



**Раздел 6** экспериментальной части и обсуждения результатов посвящен исследованиям по установлению взаимосвязи между содержаниями нелетучих веществ в винах и дегустационной оценкой (с учетом средней оценки по всем дегустаторам) качества вин (показатель группы) методами математической статистики. Принцип формирования групп был обусловлен необходимостью установления (порога статистического обнаружения) зависимостей дегустационной оценки вин от количественного содержания в них выбранных компонентов с учетом качества анализируемых образцов. Предложены зависимости, которые следует использовать для прогноза дегустационной оценки вин высокого, среднего и произвольного качества; проведена оценка их пригодности. Показано, что статистические модели способны прогнозировать дегустационную оценку, т.е. определять качество вин по содержанию в них компонентов, формирующих их вкусовые качества: факторы, влияющие на вкусовые качества вина и на дегустационную оценку.

**Раздел 7** экспериментальной части и обсуждения результатов посвящен исследованиям данных (нескольких сотен образцов) по качеству натуральных красных и белых вин, а также искусственно сфальсифицированных напитков с применением вероятностно-статистической модели. Показана возможность и целесообразность применения метода Общие Линейные Модели и его сочетания с дискриминантным анализом для прогноза дегустационной оценки вин широкого спектра качества. С учетом проведенных экспериментальных данных по установлению качества вин для функционирования моделей требуется информация о содержании ацетальдегида, этилацетата, метанола, высших спиртов, фурфурола, уксусной кислоты в вине, получаемые ГХ-методом. Результатом проведенных исследований является создание программных модулей, автоматизирующих процедуру идентификации качества вин в номинальной шкале.

Весьма оригинальным представляется предложение использовать метод многомерного анализа данных – надежность и позиционный анализ, для оценки согласованности экспертных оценок посредством вычисления статистики альфа

Кронбаха, как интегрального числового критерия надежности экспертизы. Оценка единодушия дегустаторов во многих случаях является важной, а зачастую неразрешимой проблемой, так как экспертная оценка является достаточно субъективным процессом, зависящим не только от индивидуальных особенностей объектов экспертизы, но и от физического и психоэмоционального состояния экспертов, подверженных влиянию большого количества случайных, неуправляемых факторов. Предлагаемый соискателем метод позволяет выявить не только объекты экспертизы, по которым в наибольшей степени расходятся мнения экспертов, но и экспертов, мнения которых не согласуются с мнением большинства. По результатам приводимых в диссертации исследований дегустации были вычислены две оценки надежности суммарной шкалы альфа Кронбаха для балльной и нормированной шкалы, свидетельствующие о достаточно высоком единодушии экспертов и надежности дегустации. Статистическое исследование позволило выявить образцы вин, которые вносят наибольший вклад в надежность и образцы вин, которые снижают надежность дегустации. Метод помогает выявить не только образцы вин, по которым в наибольшей степени расходятся мнения экспертов, но и дегустаторов, мнения которых не согласуются с мнением большинства.

Представленные в диссертационной работе результаты теоретических и экспериментальных исследований, их обсуждение и обоснованность выводов показывают, что они выполнены на высоком научно-методическом уровне и не вызывают сомнений. Поставленные цель и задачи диссертационной работы достигнуты и успешно решены. Проведенные исследования позволили соискателю систематизировать имеющиеся в винодельческой отрасли данные по принципам оценки качества винодельческой продукции, теоретически обосновать и экспериментально предложить научно обоснованный подход по установлению качества виноградных вин, способы их комплексной идентификации оригинальными методиками физико-химического анализа и методами математического моделирования. Соискателем разработан и реализован комплекс оригинальных современных хроматографических и электрофоретических методик



анализа винного дистиллята и виноградных вин различных категорий, а также оценки натуральности и обоснования критериев их комплексной идентификации.

Важным достижением проведенного диссертационного исследования является разработанные соискателем подходы по прогнозированию качества вин и идентификации фальсификатов, интегральной оценке результатов экспертных оценок.

Результаты диссертационного исследования изложены в опубликованной монографии, 31 статье в реферируемых профильных научных журналах, соискателем получены 10 патентов на изобретение и свидетельств РФ, разработаны 6 нормативных документов уровня национальных стандартов и руководящих документов. Материалы диссертации широко обсуждены на большом перечне профильных научных международных и Всероссийских конференций, сделанные выводы обоснованы и не вызывают сомнения.

Автореферат и опубликованные работы в должном объеме отражают основное содержание диссертации.

**Вместе с тем, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:**

1. Экспериментальная часть и обсуждение результатов диссертационной работы следовало бы изложить в более академическом стиле, чередуя теоретическую проработку с экспериментальными исследованиями, т.к. во многих разделах материал изложен достаточно сумбурно.

2. Соискателем в работе используются определения категорий качества вина «высокое, среднее, низкое, фальсификат», насколько данная градация согласуется с общепринятой у виноделов системой оценки категорий качества вина?

3. В своих исследованиях соискатель не до конца уточняет, каким образом можно учесть влияние нелетучих веществ органического происхождения – аминокислот и минеральных веществ на вкусовые качества виноградных вин, если они при построении математической модели, преимущественно, не учитываются.

4. К сожалению, несмотря на широкое применение в обсуждении результатов исследований методов математической статистики, соискатель не использует их при идентификации натуральности вина по электрофоретическому профилю содержания калия, по содержанию в нем многоатомных спиртов и т.д.

5. В тексте диссертации имеются неудачные выражения и опечатки.

Сделанные замечания по диссертационной работе не имеют принципиального характера и не снижают ее теоретической и практической ценности.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы**

Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития винодельческой отрасли в области регулирования производства и оборота алкогольной продукции. Выполненный объем научно-технических исследований Якубы Ю.Ф. «Контроль качества винных дистиллятов и виноградных вин. Проблемы и аналитические решения», включающих обоснование и экспериментальное подтверждение методологии идентификации, разработку оригинальных методик анализа вин и виноматериалов является законченной научно-квалификационной работой. Диссертационная работа содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых соискателем для защиты, имеет внутреннее единство, важное прикладное значение с внедрением на предприятиях отрасли. Выводы по работе соответствуют задачам исследований, сформулированы грамотно и четко, логично читаются. Диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, полученные в ней результаты



обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью для современной аналитической химии вина.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что диссертационная работа Якубы Юрия Федоровича является научно-квалификационной работой, которая соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Диссертация Ю.Ф. Якуба является научно-квалификационной работой, имеющей существенное значение для аналитической химии вина, а ее автор, Якуба Юрий Федорович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, химические науки.

**Чл. – корр. РАН, д.х.н., профессор  
О.А. Шпигун**

**«Отзыв профессора О.А. Шпигуна заверяю»**

**Декан химического факультета МГУ**

**Академик РАН, профессор  
В.В. Лунин**

