

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБНУ ВНИИ
пивоваренной, безалкогольной
и винодельческой продукции
академик РАН, д. т. н., проф.



Л.А. Оганесянц

2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБНУ ВНИИПБиВП на диссертационную работу ЯКУБЫ Юрия Федоровича на тему: «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

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Одним из ключевых элементов государственной политики в области регулирования производства и оборота алкогольной продукции является создание общей системы, гарантирующей качество и безопасность продукции, находящейся в обороте. В условиях постепенного формирования общих нормативных и технических требований в сфере производства алкогольной продукции в рамках Единого экономического пространства важными элементами являются разработка и внедрение эффективных инструментов контроля качества, базирующихся на использовании современных методов определения разных классов соединений, содержащихся в винах и винных дистиллятах. Это в первую очередь может быть обеспечено за счет более глубокого исследования химического состава винодельческой продукции с установлением дополнительных критериев оценки качества.

В связи с этим исследования, направленные на разработку принципов и методических основ контроля качества вин и винных дистиллятов и установления их подлинности по химическому составу, являются особенно актуальными, а представленные автором материалы представляют теоретический и прикладной интерес для винодельческой отрасли.

Новизна исследований и полученных результатов

Проведенные исследования позволили соискателю систематизировать имеющуюся в винодельческой отрасли информацию о принципах оценки качества продукции, на основании которых теоретически обоснован и предложен научно-методический подход по установлению качества виноградных вин, способов их комплексной идентификации, получению аналитической характеристики вин методами физико-химического анализа и вероятностно-статистического моделирования.

Соискателем разработан и реализован комплекс оригинальных современных газохроматографических и электрофоретических методик анализа винного дистиллята и виноградных вин различных типов, а также оценки их подлинности и обоснования критериев их комплексной идентификации.

С использованием методов статистического математического моделирования (методы дискриминантного анализа, общей линейной модели, вероятностно-статистической модели, логистической регрессии) по содержаниям выбранных компонентов впервые предложены подходы по прогнозированию качества и идентификации фальсификатов, интегральной оценке результатов экспертных оценок.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Методологической основой проведенных исследований являлось формирование комплекса мер, направленных на решение проблемы контроля качества вин и винных дистиллятов посредством реализации оригинальных методик на основе капиллярной газовой хроматографии и высокоэффективного капиллярного электрофореза, теоретического обоснования научно-методического подхода к комплексной идентификации винодельческой продукции с использованием данных физико-химического анализа и методов вероятностно-статистического моделирования.

На основе проведенных исследований соискателем разработан ряд оригинальных методик исследования компонентного состава виноградных вин, которые реализованы в виде нормативных и руководящих документов: ГОСТ Р 52841-2007. Продукция винодельческая. Определение органических кислот 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 (Свидетельство об аттестации МВИ №60-10); Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония, калия, натрия, магния и кальция в винодельческой продукции методом капиллярного электрофореза (Свидетельство об аттестации МВИ №61-10).

Сформированная методическая база оценки натуральности виноградных вин и винных дистиллятов внедрена на предприятиях Краснодарского края: АФ «Южная», ЗАО «Победа», АОЗТ «Кубань»; Кабардино-Балкарии: АОЗТ «Виноград».

Объем и структура диссертации

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

В обзоре литературы (**глава 1**) проведен анализ опубликованных работ и нормативных документов, посвященных вопросам контроля качества и региональной принадлежности виноградных вин. Рассмотрен химический состав винодельческой продукции, установлены основные группы соединений, концентрации и соотношения которых играют важную роль в формировании аромата и вкуса напитка. Обсуждены примеры использования различных критериев для установления подлинных и фальсифицированных вин, а также условий их комплексной идентификации, создания системы оценки качества винодельческой продукции на основе методов физико-химического анализа.

В **главе 2** представлены изучаемые объекты, применяемые реактивы, материалы, даны их основные характеристики, перечислено научное оборудование, а также перечень специализированного программного обеспечения и методов математической статистики, использованного при анализе и обработке данных.

Анализ известных отечественных, зарубежных и полученных многолетних данных (**глава 3**), позволил соискателю заключить, что установление рамочных

границ содержания компонентов в винах для установления их качества сложно. Первый этап исследований связан с разработкой схемы газохроматографического анализа виноградного вина, реализация которой сопряжена со сложностями, связанными с влиянием на процесс анализа экстрактивных веществ, из-за их термической нестабильности. Анализ винных дистиллятов и виноградных вин выполняемый разными методами, приводил к существенной разнице в результатах по различным группам компонентов: экспериментальные исследования, проведенные соискателем, позволили установить причины расхождений в результатах анализа. Для определения основных 26 летучих компонентов в винных дистиллятах и виноградных винах была разработана оригинальная методика капиллярной газовой хроматографии с использованием авторских и серийно выпускаемых хроматографических колонок.

В главе 4 показана реализация условий определения ионных компонентов виноградных вин на системах капиллярного электрофореза. В результате проведенных экспериментов автором обоснованы состав электролитов, условия анализа и подготовки пробы, предложен алгоритм выполнения анализа, которые защищены патентами РФ. Выполнена проверка воспроизводимости разработанных методик. По результатам проведенных исследований разработаны и метрологически аттестованы МВИ массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния и кальция, общего азота; хлорид-, нитрит-, нитрат- и сульфат-ионов; общего фосфора (СТО 00668034-002 2012). Представляют несомненный интерес исследования по формированию вкусовых характеристик виноградных вин и выделенные характеристические компоненты из комплекса экстрактивных веществ: титруемые кислоты, свободные аминокислоты, протеин, пептиды, углеводы, минеральные и фенольные вещества. Учитывался факт непосредственной связи содержания свободных аминокислот в винах с их качеством, технологией и как итог – натуральностью: к основным по уровню содержания и влиянию на качество вина отнесен пролин (60-70% от общей суммы аминокислот), аргинин, треонин, а также имеющие технологическое значение – β -фенилаланин, тирозин, триптофан. По результатам проведенных исследований соискателем разработаны и усовершенствованы электрофоретические методики определения аргинина, пролина, треонина (диапазон измерений 1-1000 мг/дм³); β -фенилаланина, тирозина, триптофана (диапазон изме-

рений 0,5;1;3-500 мг/дм³); фруктозы, глюкозы и сахарозы в виноградных винах (диапазон измерений 0,01-5 г/дм³), которые позволили сократить процессы пробоподготовки и повысить оперативность и точность измерений.

Глава 5 посвящена подходам по разработке интегральных показателей идентификации виноградного вина. В результате статистической работы уточнен интервал варьирования массовой концентрации калия и установлен предел его содержания для качественных натуральных вин; для повышения надежности предложен дополнительный расчетный показатель. Соискателем обоснован способ комплексного исследования и оценки натуральности виноградных вин (в том числе выработанных с применением винных дистиллятов), предусматривающий идентификацию характерных фенольных веществ, определяющих типовые профили виноградных вин различных категорий качества; указан нижние и верхние концентрационные пределы реперных компонентов. Модифицирована ГХ методика определения глицерина в винах, обеспечившая экспрессность и стабильность результатов для 50-60 анализов (диапазон измерений аналитов 0,1-20 г/дм³).

В **главе 6** приведены результаты исследования методами математической статистики взаимосвязи между содержаниями нелетучих веществ в винах и дегустационной оценкой с учетом средней оценки дегустаторов. В результате проведенного линейного регрессионного анализа построены статистические модели, пригодные для прогнозирования дегустационной оценки при наличии сведений о содержании в вине компонентов, формирующих вкусовые качества. Выявлены основные факторы, влияющие на вкусовые качества вина, следовательно, и на дегустационную оценку – аминокислоты, перечисленные по степени убывания их влияния: пролин, треонин, аргинин. Дегустационные оценки находились в корреляции с содержанием основных аминокислот в винах, то есть эксперты при дегустации в целом правильно улавливают изменчивость концентрации аминокислот и взаимосвязанных с ними веществ.

В **главе 7** обсуждены подвергнутые хемометрической обработке данные (значения дегустационной оценки вин и содержания в них летучих компонентов) по 330 образцам натуральных красных и белых вин, произведенных предприятиями Краснодарского края в 2010–2013 гг., а также изготовленных в лабораторных условиях искусственно сфальсифицированных напитков. В результате исследова-

ний предложена вероятностно-статистическая модель, которая с высокой достоверностью предсказывает значение дегустационной оценки для вин высокого, среднего и низкого качества. Показана возможность и целесообразность применения метода Общие Линейные Модели (введен дополнительный качественный предиктор – класс качества вина) в сочетании с дискриминантным анализом для прогнозирования дегустационной оценки вин при известных содержаниях в них ацетальдегида, этилацетата, метанола, высших спиртов, фурфурола, уксусной кислоты.

На основании полученных данных разработаны программные модули, автоматизирующие процедуру идентификации качества вин в номинальной шкале.

Соискателем предложено 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. Важным достижением соискателя является то, что предлагаемый 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 дегустации были вычислены две оценки надежности суммарной шкалы альфа Кронбаха для балльной (0,94) и нормированной (0,93) шкалы. Оба значения альфы Кронбаха имели близкие к 1 значения, что свидетельствует о достаточно высоком единодушии экспертов и надежности дегустации. Кроме того, 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 аналитический обзор, результаты исследований, их обсуждение и обоснованность выводов выполнены на высоком научно-методическом уровне и не вызывают сомнений. Поставленная цель диссертационной работы достигнута, а задачи успешно решены. Проведенные исследования позволили соискателю систематизировать имеющиеся в винодельческой отрасли данные по принципам оценки качества винодельческой продукции, теоретически обоснован и в результате проведенных экспериментальных исследований предложен научно-методический подход по установлению качества виноградных вин, способы их комплексной идентификации методами физико-

химического анализа и вероятностно-статистического моделирования. Соискателем разработан и реализован комплекс оригинальных современных газохроматографических и электрофоретических методик анализа винного дистиллята и виноградных вин различных категорий, а также оценки натуральности и обоснования критериев их комплексной идентификации.

Важным достижением проведенных исследований является разработанные подходы по прогнозированию качества вин и идентификации фальсификатов, интегральной оценке результатов экспертных оценок.

Результаты исследований обсуждены в монографии, 31 статье в реферируемых профильных научных журналах, получены 10 патентов на изобретение и свидетельства РФ, разработаны 6 нормативных документов уровня национальных стандартов и руководящих документов, а также доложены на большом перечне профильных международных и всероссийских научных конференций, сделанные выводы корректны и не вызывают сомнения.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Соискателем выносятся на защиту «анализ состояния вопроса по контролю качества и региональной принадлежности виноградных вин». Однако, на наш взгляд, в диссертации недостаточно освещено состояние вопроса о практической возможности установления места происхождения вина. Известно, что за рубежом для этой цели используют отношение стабильных изотопов кислорода O^{18}/O^{16} и водорода D/H в водной компоненте вина, а также содержание редкоземельных элементов (лантаноидов) с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, что не нашло отражение в работе.

2. Вызывает сомнение предложенный автором интервал содержания глицерина в подлинных красных винах России, а именно, 5-15 г/л (стр.66 диссертации). Содержание глицерина свыше 10 г/л свойственно только белым винам, приготовленным из увяленного винограда, пораженного благородной плесенью *Botrytis cinerea*. Красные вина, по крайней мере, в России, по данной технологии, насколько нам известно, не вырабатываются. Возможно, были исследованы ви-

на, в которые глицерин был искусственно добавлен для повышения показателя «приведенный экстракт» до нормируемой величины.

3. В своих исследованиях и п.7 выводов соискатель указывает, что на вкусовые качества виноградных вин, наряду с содержащимися в них ароматическими соединениями, влияют нелетучие вещества органического происхождения – аминокислоты (пролин, треонин, аргинин). Было бы целесообразным рассмотреть этот аспект с учетом уровней пороговых концентраций указанных веществ в винодельческой продукции в части их вкусового восприятия.

4. Было бы логичным в работе провести оценку суммарного экономического или обосновать наличие социального эффекта от внедрения прикладных разработок соискателя.

5. В работе имеются неудачные выражения (термин «приоритетное содержание» в отношении аминокислот, «натуральные некачественные вина») и неточности в тексте диссертации (написание со строчной буквы «Международная организация винограда и вина», аббревиатура ЕЭС вместо ЕС для Европейского союза и др.)

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

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Научные результаты, полученные в ходе выполнения работы, а также разработанные и утвержденные нормативно-технические документы, рекомендуется использовать при контроле качества вин и винных напитков, находящихся в обороте на пространстве ЕврАзЭС.

Разработанный соискателем комплекс современных высокоточных методик определения разных классов соединений, содержащихся в винах и винных дистиллятах, можно рекомендовать к использованию на предприятиях винодельческой отрасли, а также надзорных испытательных лабораториях.

Диссертационная работа Якубы Ю.Ф. «Контроль качества винных дистиллятов и виноградных вин. Проблемы и аналитические решения» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Диссертаци-

онная работа содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых соискателем для защиты, имеет внутреннее единство, важное прикладное значение с внедрением на предприятиях отрасли. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития науки и практики.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что диссертационная работа Якубы Юрия Федоровича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований разработаны теоретические положения, получены оригинальные экспериментальные данные, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в современной аналитической химии вина. Диссертация представляет законченное самостоятельное исследование, выполнена на высоком научном уровне и 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, а ее автор, Якуба Ю.Ф., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв на диссертационную работу обсужден на Ученом совете 09 ноября 2016г., протокол № 6.

Отзыв подготовила
доктор технических наук, профессор


М.В.Гернет

Ученый секретарь,
кандидат технических наук


Л.Н. Харламова

г. Москва, ул. Россолимо, д. 7,

E-mail: institute@vniinapitkov.ru

+ 7 499 246 67 69

+ 7 499 245 66 60