

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

«МАЙКОПСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «МГТУ»)

Первомайская ул., 191, г. Майкоп, 385000
тел.: (8772) 52-31-31; факс: (8772) 52-31-31, 52-30-03
E-mail: info@mkgtu.ru, http://mkgtu.ru/
ОКПО 32351356, ОГРН 1020100698595, ИНН/КПП 0105014177/010501001



Апшэрэ гъэсэныгъэ зыщарагъэгъотырэ
федеральнэ къэралыгъо
бюджет учреждение

«МЫЕКЪОПЭ КЪЭРАЛЫГЪО
ТЕХНОЛОГИЧЕСКЭ УНИВЕРСИТЕТ»
(АГЪЗФКЪБУ «МКЪТУ»)

Первомайская ул., 191, к. Мыекъяуапэ, 385000
тел.: (8772) 52-31-31; факс: (8772) 52-31-31, 52-30-03
E-mail: info@mkgtu.ru, http://mkgtu.ru/
ОКПО 32351356, ОГРН 1020100698595, ИНН/КПП 0105014177/010501001

22.03.2018 № 01-У-970/15

На № _____ от _____

Председателю
диссертационного совета
Д 006.056.01 на базе
ФГБНУ «Северо-Кавказский
федеральный научный центр
садоводства,
виноградарства, виноделия»,
д-ру экон. наук, профессору,
академику РАН
ЕГОРОВУ Е.А.

Уважаемый Евгений Алексеевич!

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Майкопский государственный технологический университет», ознакомившись с диссертационной работой Шелудько О.Н. на тему: «Теоретическое обоснование и разработка эффективных методов оценки качества винодельческой продукции», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства, дает согласие на выполнение функций ведущей организации вышеуказанной работы.

Ректор,
д-р экон. наук, доцент



С.К. Куижева

Сиухов Хазрет Русланович
88772 571284

445100

Список основных публикаций

сотрудников ведущей организации ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет» по диссертационной работе Шелудько О.Н. на тему «Теоретическое обоснование и разработка эффективных методов оценки качества винодельческой продукции», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства, дает согласие на выполнение функций ведущей организации вышеуказанной работы

№ пп	Наименование работы	Форма работы	Авторы	Выходные данные	Объем, п.л.
1	2	3	4	5	6
1	ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЯБЛОЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ, ВЫДЕРЖАННЫХ НА ЧЕРЕШЧАТОМ И СКАЛЬНОМ ДУБЕ	Печ.	Блягоз А.Р., Агеева Н.М.	Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 5. – С. 32–34	3,4
2	ДИНАМИКА ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕРЖКИ ЯБЛОЧНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ	Печ.	Блягоз А.Р., Агеева Н.М.	Виноделие и виноградарство. – 2014. – № 1. – С. 30–32	3,4

3	АМИНОКИСЛОТНЫЙ И КАТИОННЫЙ СОСТАВ ТИРАЖНОЙ СМЕСИ ПРИ СБРАЖИВАНИИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ	Печ.	Неровных Л.П., Агеева Н.М., Даниелян А.Ю.	Виноделие и виноградарство. – 2014. – № 2. – С. 10–15	0,69
4	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СО2- ШРОТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЗ ИРОВАННЫХ ВИННЫХ НАПИТКОВ	Печ.	Евтых А.З., Неровных Л.П., Агеева Н.М.	Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 4. – С. 52–57	0,69
5	ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ ДЛЯ ОСВЕТЛЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ФРУКТОВЫХ (ПЛОДОВЫХ) ВИНОМАТЕРИАЛОВ	Печ.	Гишева С.А., Агеева Н.М.	Виноделие и виноградарство. – 2015. – № 4. – С. 19–22	0,46
6	ПУТИ СИНТЕЗА ПАТУЛИНА И МЕХАНИЗМ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ В СБРОЖЕННОМ ЯБЛОЧНОМ СОКЕ	Печ.	Гишева С.А., Агеева Н.М.	Виноделие и виноградарство. – 2015. – № 2. – С. 21–23	0,34

7	ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИРАЖНОЙ СМЕСИ	Печ.	Неровных Л.П., Гишева С.А., Гнетько Л.В., Агеева Н.М.	Новые технологии. – 2016. – № 2. – С. 28–32	0,57
8	ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОРТОВ ЯБЛОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СБРОЖЕННЫХ СОКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФРУКТОВЫХ ВИН	Печ.	Блягоз А.Р., Ширшова А.А., Агеева Н.М., Сосюра Е.А.	Вестник АПК Ставрополя. – 2016. – № 2. – С. 45–49	0,57
9	ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ПРОЦЕСС ВТОРИЧНОГО БРОЖЕНИЯ ВИНОМАТЕРИАЛОВ БУТЫЛОЧНЫМ СПОСОБОМ	Печ.	Неровных Л.П., Агеева Н.М., Даниелян А.Ю.	Виноделие и виноградарство. – 2017. – № 3. – С. 9–15	0,80



Ректор,
д-р экон. наук, доцент

МП

С.К. Куижева

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе,
доктор филос. наук, профессор



Т.А. Овсянникова

» _____ 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «МГТУ» на диссертационную работу ШЕЛУДЬКО Ольги Николаевны на тему: **«Теоретическое обоснование и разработка эффективных методов оценки качества винодельческой продукции»**, представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности: 05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства

Актуальность темы исследований обусловлена необходимостью обеспечения высокого качества винодельческой продукции для успешного развития отечественного виноделия. Ключевыми элементами общей стратегии обеспечения качества вин является создание научного и методического обеспечения виноделия, базирующихся на изучении физико-химических и биохимических процессах, происходящих на различных этапах производства винодельческой продукции, выделение информативных критериальных показателей качества продукции и создание методов контроля этих показателей, как сырья, так и готовой продукции.

В связи с этим, исследования, посвященные разработке новых подходов к оценке качества винодельческой продукции, базирующихся на интегральной оценке показателей, одновременная подделка которых невозможна, обеспечивающих подтверждение подлинности вин, аутентичности продукции, выявление фальсификатов, являются актуальными, имеют важное значение для науки и практики.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Выдвинутые диссертантом научные положения обоснованы, базируются на корректном использовании современных средств и методов получения информации, а также обработки и анализа экспериментальных данных.

Существенное внимание автором уделено изучению современных подходов к решению задач в области контроля качества винодельческой продукции с глубокой проработкой отечественной и зарубежной научной литературы. Список литературы включает 328 источников, в том числе 104 на иностранных языках.

Полученные автором результаты и сделанные выводы аргументированы, подтверждаются результатами проведенных экспериментальных исследований и согласуются с данными, представленными в отечественных и зарубежных научных источниках.

Достоверность и новизна исследований, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений, так как обеспечена применением математического пакета для обработки экспериментальных данных, многолетними исследованиями (2001 – 2016 гг.), использованием методов исследований, основанных на разных принципах, методик измерений с оцененными метрологическими характеристиками, разработанных с участием автором на базе современного аналитического оборудования с проведением сличительных испытаний в установленном порядке. Предложенные автором теоретические и практические решения задачи оценки качества винодельческой продукции тщательно аргументированы, получили сравнение с известными современными разработками. Основные материалы диссертационной работы апробированы в печати и обсуждены на научно-практических конференциях различного уровня.

Проведенные комплексные теоретические исследования позволили соискателю сформулировать и обосновать концепцию оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции, базирующейся на интегральном контроле качественных показателей продукции. Разработанная автором система методов потенциометрического титрования образцов вин кулонометрически-генерированным основанием с последующей математической обработкой полученных кривых титрования позволила создать прообраз паспорта отдельных наименований вин.

Автором выявлены, раскрыты и экспериментально подтверждены новые закономерности кислотно-основного взаимодействия, основанного на образовании линейных и циклических димеров, как моно-, так и дикарбоновых кислот по карбоксильным группам. Предложен новый методологический подход к контролю качества и усовершенствована методическая база для оценки биохимического состава вин.

На основе разработанных диссертантом модели экспериментального комплекса, метода автоматического потенциометрического титрования образцов вин кулонометрически-генерируемым основанием и анализа получаемых кривых титрования, автором предложен комплекс расчетных критериев для оценки качества и подлинности сырья и готовых вин. Диссертантом научно обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность оценки качества ликерных вин в контакте с древесиной дуба на основе комплексного анализа с введением такого расчетного показателя, как значение производной от кривой титрования в точке эквивалентности. Показано, что чем меньше эта величина, тем больше содержание фенольных

веществ и антоцианов.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность оценки качества винодельческой продукции объективными методами, основанными на автоматическом определении суммы органических кислот, их титруемой части, суммы катионов щелочных, щелочноземельных металлов и расчете критериев интегрального состава винодельческой продукции по кривым титрования, получаемым с применением кулонометрически генерируемого титранта и непрерывной записью всей кривой с помощью потенциометрической индикации. Разработаны новые методики определения содержания суммы свободных и связанных органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, аминокислот, буферной емкости, золы и ее щелочности, активной кислотности в винодельческой продукции. Новизна технологических и технических решений подтверждена патентами РФ на изобретения (3) и свидетельствами на базу данных (2).

Разработаны методики определения суммарного содержания органических кислот, их титруемой части, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовой концентрации золы, щелочности золы, буферности и активной кислотности в винодельческой продукции методом автоматического титрования кулонометрически генерируемым титрантом, с записью кривых $pH-t$, с (потенциометрическая регистрация – время титрования) (СТО 00668034-041–2013, СТО 00668034-083–2016, СТО 00668034-084–2016, патент РФ № 2631489).

Разработаны эффективные критериальные методы идентификации готовой винодельческой продукции (вин) на основе анализа кривых титрования (патент РФ № 2384841, свидетельство на базу данных № 2013620359, СТО 00668034-056–2014, 00668034-066–2015, СТО 006680-083–2016, патент РФ № 2631489).

Проведено экономическое обоснование разработанных методов.

Основные положения диссертации внедрены в учебный процесс при выполнении выпускных квалификационных работ и в рамках диссертационных исследований аспирантов на кафедре стандартизации, метрологии и управления качеством ФГБОУ ВО КубГТУ, использованы по курсу «Современные технологии производства винодельческой продукции. Методы оценки подлинности» в Краснодарском филиале ФГАОУ ДПО «Академия стандартизации, метрологии и сертификации». Созданы методы оценки качества винограда и винопродукции, внедрение которых на ООО «Олимп», ЗАО «СЛАВПРОМ» и ООО «Бахус» позволило оптимизировать сроки уборки винограда, повысить качество готовой продукции и получить фактический экономический эффект 60,0, 60,0 и 70,0 рублей с дал готовой продукции соответственно.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Научные результаты, полученные в ходе выполнения работы, а также разработанный комплекс методик и предложенные автором информативные критерии контроля качества винодельческой продукции с указанием диапазонов критериальных компонентов и расчетных показателей качества для высококачественной винодельческой продукции, для подлинных вин и напитков винных, рекомендуются к широкому использованию в практике виноделия – при входном и производственном контроле качества винограда, сусла, виноматериала, готовой продукции и контролирующих организаций при оценке качества столовых вин, напитков винных, ликерных вин.

Оценка содержания диссертации и ее завершенности

Диссертационная работа Шелудько О.Н. состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (328 наименований) и приложений. Основной текст диссертации изложен на 320 страницах компьютерного текста, содержит 64 таблицы, 99 рисунков.

В главе 1 (Литературный обзор) систематизированы материалы анализа нормативных требований к производству и контролю качества сырья и готовой продукции, рассмотрены виды и способы фальсификации винодельческой продукции. На основе критического анализа современных систем оценки качества винодельческой продукции выделены основные недостатки. Показана целесообразность применения методов, основанных на использовании потенциометрического титрования кулонометрически-генерируемым основанием и капиллярного электрофореза в целях формирования необходимого объема существенной информации для выработки обоснованных решений по установлению объективных критериев оценки и прогнозирования качества винодельческой продукции.

В главе 2 приведены объекты и методы исследований, указаны характеристики материалов, используемого оборудования, методов исследования и обработки экспериментальных данных, представлена общая схема исследований, включающая этапы теоретических и экспериментальных исследований. В данной главе представлены методики действующих на территории РФ ГОСТ и ГОСТ Р, а также разработанные с участием автора методики измерения параметров критериальных компонентов.

Массовые концентрации катионов щелочных и щелочноземельных металлов, свободных аминокислот, фенолкарбоновых кислот в пробах определялись методом электрофоретического разделения на приборах серии Капель (Россия), содержание летучих компонентов – газовой хроматографией (хроматограф – Кристалл-2000М, Россия) по разработанным в ФГБНУ

СКФНЦСВВ методикам, фенольный комплекс – спектрометрией на спектрофотометре ЮНИКО 1201 (Россия). Определение катионов кальция, калия, магния и натрия также осуществлялось с помощью ионоселективных электродов. ЯМР-спектры – на приборе TESLA BS' – 467 А с фиксированной частотой 60 МГц и напряженностью постоянного магнитного поля 14000.092 Гс (Чехословакия). ИК-спектры – на приборе SPEKORD 75 IR (Германия). Вольтамперометрические исследования проводились на полярографах ОН-102 (Венгрия), LP-7 (Чехословакия) и ПЛС-1 (Беларусь). Органолептический анализ качества исследуемой продукции проводился дегустационной комиссией ФГБНУ СКФНЦСВВ с участием экспертов-дегустаторов балльными методами.

Исследования интегрального кислотного состава винодельческой продукции проводились на авторской модели экспериментального комплекса непрерывного титрования кислот кулонометрически генерированным основанием с потенциометрической индикацией для автоматической записи кривых титрования, включающей выпускаемые промышленностью приборы, изготовленные по современным технологиям, и отдельные узлы собственной конструкции.

Особенность экспериментального комплекса состояла в том, что титровальная установка включала специальную электролитическую ячейку, состоящую из серебряного анода и графитового (платинового) катода. Слой образующегося на аноде хлористого серебра играл роль диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространство, что позволило использовать бездиафрагменную ячейку. Для повышения экспрессности исследований объектов применялась разработанная и запатентованная с участием диссертанта трехзвенная ячейка, с помощью которой возможно одновременно анализировать три пробы в автоматизированном режиме.

Математическую обработку экспериментальных данных проводилась с помощью ПК в математическом пакете Mathcad-15.

Пространственные модели молекул изученных кислот (приведенные в главе 3) получены методом молекулярной динамики с помощью программы HyperChem Pro 6.0.

Для подтверждения правильности сделанных выводов в обсуждении результатов диссертации автором использованы справочные данные, работы других авторов, статистическая обработка экспериментального материала.

Глава 3 посвящена теории и практике развития системы контроля качества винодельческой продукции на основе разработанного автором комплекса потенциометрического титрования. Диссертантом теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что оценка качества винодельческой продукции, предусматривающая анализ ее кислотного состава, должна базироваться на знаниях о зависимости изменения в виноматериале количественного состава органических кислот, их связанных с катионами металлов форм в процессе брожения и на стадии формирования вина от сорта винограда, места его произрастания, элементов технологии и

типа вина; и следующих закономерностях:

- влияния кислотного состава винодельческой продукции на её органолептическую оценку;
- знаниях о кислотно-основных равновесиях в продуктах виноделия моно-, двух- и трех-основных кислот, величинах концентрационных констант диссоциации кислот; корреляциях между содержанием органических кислот и других соединений (аминокислот, фенольных веществ);
- теоретическом обосновании возможности контроля интегрального показателя состава, соотношений органических кислот и их солей в винодельческой продукции и сырье для ее производства автоматически кулонометрически генерируемым титрантом;
- новых информативных критериях качества и их диапазонах, по которым можно оперативно и объективно определить ряд показателей винодельческой продукции, используемых для ее идентификации и оценки качества;
- методиках, основанных на интегральном анализе кислотного состава с оценкой нескольких параметров.

В главе 3 также проведен мониторинг состава органических кислот и катионов щелочных и щелочноземельных металлов подлинной и фальсифицированной винодельческой продукции. Проведенные исследования винодельческой продукции различного качества показали, что в фальсифицированной продукции физико-химические показатели соответствовали требованиям ГОСТов. Между тем, концентрации органических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов, золы и ее щелочности различались для подлинной и фальсифицированной продукции. Доля суммарного содержания винной и яблочной (молочной) кислот от суммы всех кислот была ниже в подлинной продукции (0,76 – в подлинной, 0,86 – в фальсифицированной), а сумма катионов щелочных и щелочноземельных металлов была значительно ниже в фальсифицированной продукции. Наибольшая разница отмечена в содержании катионов калия: в подлинной продукции – не ниже 600 мг/дм³, в фальсифицированной – не более 300 мг/дм³. Содержание золы в подлинных винах также превышало ее концентрацию, определенную в фальсификатах. Анализ качественного состава аминокислот свидетельствовал как об отсутствии ряда аминокислот в фальсифицированной продукции, так и низком содержании их суммы (массовая концентрация аминокислот в подлинной продукции была в 8–9 раз выше, чем в фальсифицированной). Автор отмечает, что при «тонкой» фальсификации, установленной по несоответствию органолептических характеристик состав анализируемых показателей, был аналогичным качественной продукции. Таким образом, выявленные отличия в концентрации отдельных компонентов позволяют подтвердить признаки грубой фальсификации, однако для идентификации типа или качества вина анализ состава органических кислот и катионов металлов недостаточно информативен. В связи с этим проведены исследования, направленные на

обоснование и выбор критериев-маркеров интегрального состава вин по анализу характерных особенностей вида кривых потенциометрического титрования кулонометрически генерированным основанием (далее кривых титрования) проб винодельческой продукции в сравнении с видом кривых титрования растворов чистых органических кислот и их модельных смесей.

В основу новых методов положено титрование проб винодельческой продукции кулонометрически генерируемым основанием с потенциометрической индикацией результатов измерений. Принципиально важными отличиями от классической потенциометрии и кулонометрии являются:

- анализирование сильно разбавленных проб продукции (согласно теоретическим положениям активность компонентов матрицы при концентрации $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ стремится к единице, что практически полностью исключает их влияние друг на друга);

- постоянная высокая ионная сила фоновое электролита (обеспечивает хорошую электропроводность раствора, быстрое выравнивание обменной энергии между ионами анализируемого вещества и генерирующими электродами, не приводит к изменению коэффициентов активности в процессе титрования);

- отсутствие разбавления исходной пробы титрантом;

- получение дискретных данных по зависимости рН раствора от времени титрования в цифровом формате.

В связи с этим обоснованы и предложены оптимальные условия проведения анализа: объем пробы 1 см³, объем электролита 50 см³ (электролит раствор хлорида калия или лития с концентрацией $c(\text{KCl}) = 1$ моль/дм³), сила генерирующего тока 10 мА, время анализа 800–1500 с, запись изменения рН раствора от времени титрования с дискретностью в одну секунду.

В 3 главе показано, что титрование модельных смесей кислот начинается в более кислой области, а завершается в более щелочной по сравнению с титрованием проб винодельческой продукции. Резкое изменение рН в окрестностях скачка титрования модельной смеси кислот наблюдается в узком временном интервале, а область скачка на кривых титрования проб вин растянута. Это отличие связано с наличием в винодельческой продукции широкого спектра органических кислот, каждая из которых отличается степенью диссоциации и скоростью нейтрализации в процессе титрования. Кроме того, винодельческая продукция содержит катионы металлов, которые связывают определенную часть кислот и влияют на вид кривых титрования. Вид кривых титрования фальсифицированной продукции похож на вид кривых модельных растворов органических кислот, зависит от концентрации преобладающей кислоты, в области скачка титрования наблюдается быстрое изменение рН (отличие от подлинных вин). В результате сравнения данных кривых титрования образцов вин, физико-химических показателей и органолептических характеристик были определены области на кривых титрования, которые связаны с содержанием кислот и их солевой части

(начальное значение pH , время, прошедшее на титрование пробы), фенольных соединений (интервал времени от начала скачка титрования до его окончания, наличие изгиба на скачке титрования), аминокислот (значение pH в области окончания титрования пробы) и органолептическими характеристиками продукции, следовательно, вид кривой титрования связан с качеством вина.

На основании экспериментальных исследований для оценки качества винодельческой продукции по характеристикам отдельных участков кривых титрования винодельческой продукции и модельных систем выбраны следующие критерии: начальное значение pH_0 отвечает за содержание солевой части (при одинаковых значениях концентрации титруемой части кислот, рост pH_0 свидетельствует об увеличении доли солевой части); величина pH_1 связана с соотношением между долями винной и яблочной кислот, уменьшение pH_1 , свидетельствует о большей доли винной кислоты; pH_2 характеризует наличие аминокислот, чем меньше эта величина, тем больше доля присутствующих в вине аминокислот; разность $pH_2 - pH_1$ характеризует разнообразие кислот, наличие фенольных, в т.ч. дубильных веществ и других компонентов, способных адсорбировать протоны, на титрование (разрушение) которых требуется дополнительное время, чем меньше разность $pH_2 - pH_1$, тем больше разнообразие компонентов, образующих аддукты, обуславливающих буферность системы в данном интервале pH ; c (моль/дм³) – концентрация титруемых ионов гидроксония в кулонометрической ячейке (пропорциональна массовой концентрации титруемых кислот при пересчете с учетом разведения, молярной массы и фактора эквивалентности на винную кислоту); $\omega = c/c_{общ.}$ (%) – отношение концентрации титруемой кислотности к общей в кулонометрической ячейке; t_1 , t_2 (с) – время, прошедшее до начала и завершения скачка титрования соответственно; чем больше разность между t_2 и t_1 (с) – тем разнообразие взаимодействие между присутствующими в пробе вина кислотами с другими компонентами продукции. Для красных вин размах этих величин равен 160–260 с, для белых и розовых – 160–200 с, что значительно превышает время скачка титрования модельных смесей и уменьшение величины $t_2 - t_1 = \Delta t$ является признаком разбавления вина. Данное положение подтверждено приведенными в диссертации опытами по изучению изменения вида кривых титрования проб при разбавлении вина водой и модельных смесей. Интервал времени δt , при котором происходит изменение pH от 6 до 8, линейно возрастает с увеличением содержания вина в пробе независимо от разбавляющего агента. Для определения доли подлинного вина в продукте получена формула (1):

$$\% \text{вина} = (4,0 \pm 0,1)(\delta t - (10 \pm 1)), \%; \quad (1)$$

Для винодельческой продукции, кривая титрования проб которых имеет слабо выраженный интервал скачка титрования, автоматически определять точку конца титрования предложено по максимальному значению первой производной или по среднему значению на интервале между максимумом и минимумом второй производной, рассчитанных по формулам (2) и (3) соответственно:

$$pH' = \Delta pH / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH'_i = pH_{1i} - pH_{2i}, \quad (2)$$

$$pH'' = \Delta pH' / \Delta t, \text{ т.к. } \Delta t = 1, \text{ то } pH_i'' = pH'_{i-1} - pH'_i. \quad (3)$$

Наряду с общепринятой массовой концентрацией титруемых кислот предложен расчёт солевой части кислот, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, массовой концентрации золы и ее щелочности, суммы аминокислот, буферной емкости, активной кислотности, условной константы диссоциации и выведена формула для расчета доли вина (виноматериала) в напитках винных. В результате сопоставления данных органолептического анализа бальным методом с данными кривых титрования виноматериальной продукции установлено, что для высококачественных столовых вин (80 баллов и выше по 100-бальной системе) характерен подобный вид кривых титрования и, как следствие, очень близкие значения критериев. Выбраны «эталонные» кривые для красных и белых столовых вин и установлены диапазоны критериальных значений, соответствующих высококачественным винам.

На основе проведенных экспериментальных исследований проб различной виноматериальной продукции и модельных систем диссертантом выдвинута и подтверждена гипотеза существования многоосновных органических кислот вина в димерных формах даже в сильно разбавленных растворах кислот.

Диссертант показал, что расчет на димерные формы наиболее полно объясняет особенности в различии силы кислот в зависимости от строения димеров. Янтарная кислота по первой ступени диссоциирует значительно слабее яблочной и винной кислот. Это объяснено объемной циклизацией янтарной кислоты по каждой паре карбоксильных групп за счет сильной водородной связи. У винной и яблочной кислот наличием разомкнутого одного из колец (очевидно, сказывается отталкивающее влияние окси групп друг на друга и на всю систему в целом).

Анализом кривых титрования столовых вин, приготовленных из разных сортов винограда с соблюдением одинаковых элементов агротехнических мероприятий и технологических приемов производства вина (для исключения различного влияния других факторов на состав продукции) показано, что кривые титрования изученных вин отличаются между собой по начальному и конечному значению pH, по времени титрования и наклону касательной в точке эквивалентности. В то же время, на примерах титрования столовых вин, произведенных в разные годы из определенных сортов винограда, выявлено подобие кривых титрования независимо от года урожая винограда, следовательно, кривые титрования столового вина одного наименования, произведенного по одной и той же технологии, но в разные годы идентичны. Результатами двухфакторного дисперсионного анализа ряда вин также показано, что содержание титруемой части кислот, определенной по анализу кривых титрования, однозначно зависит от сорта винограда и практически не зависит от года производства.

В результате обработки массива экспериментальных данных физико-химических показателей виноматериальной продукции различных типов выявлены корреляционные связи между органолептическими

характеристиками продукции и новыми критериями, получены базы данных и составлены методики для решения различных задач в области оценки качества винодельческой продукции.

На основании обобщения результатов проведенных исследований предложен алгоритм оценки качества и прогнозирования винодельческой продукции, базирующийся на полученных новых знаниях об установленной зависимости изменения в виноматериале количественного состава органических кислот, катионов и выделенных критериев в процессе брожения и на стадии формирования вина от сорта винограда, технологических операций, их режимов; новых знаниях о кислотно-основных равновесиях в продуктах виноделия моно-, двух- и трех-основных кислот, выявленных величинах концентрационных констант диссоциации кислот; установленных корреляциях между содержанием аминокислот, фенольных соединений и параметрами выделенных критериев; теоретическом обосновании возможности автоматического определения общей кислотности, титруемой кислотности, суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов, рН, зольности, буферности и суммы свободных аминокислот в винодельческой продукции и сырье для их производства кулонометрически генерируемым титрантом, с непрерывной записью всей кривой с помощью потенциометрической индикации.

Алгоритм можно применять для решения различных задач, выдвинутых практикой виноделия:

- экспрессное одновременное определение ряда показателей винодельческой продукции, используемых для ее идентификации и оценки качества;
- установление технологической зрелости винограда;
- определение качества и подлинности столовых виноматериалов, в том числе импортных;
- прогнозирование качества готовой продукции на основе интегральной оценки виноградного сусла;
- выявление фальсифицированной продукции;
- отнесение продукции к различным категориям и подтверждение уровня качества (напитки винные, вина столовые, вина ликерные, высококачественные вина);
- расчет для составления ассамбляжей, купажей или проведение соферментации с целью получения качественной продукции.

Алгоритм предполагает контроль образца винодельческой продукции на соответствие физико-химических показателей качества, нормируемых в нормативных документах, действующих на территории РФ с применением стандартизированных методик; в зависимости от цели и объекта контроля определение органолептических показателей продукции; анализ результатов; выбор дополнительных показателей и методов оценки с применением авторских разработок; проведение дополнительных испытаний образца; анализ полученных результатов; принятие решений. Основной идеей предложенного подхода является экспрессное нахождение нескольких

параметров, одновременная подделка которых невозможна, что позволяет дать объективную оценку качества винодельческой продукции.

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 научно обосновать и предложить алгоритм контроля качества винодельческой продукции, базирующейся на интегральном анализе информативных показателей в целях выделения качественной и подлинной продукции, а также выявления фальсификатов.

Основные положения диссертационной работы доложены, обсуждены и одобрены на: II Всероссийской научной конференции "Химия многокомпонентных систем на рубеже XXI века" (Махачкала, 2002), IV Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа, «ЭМА-2004» (Уфа, 2004), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), «Новации и эффективность производственных процессов в виноградарстве и виноделии» (Краснодар, 2005); «Методологические аспекты создания прецизионных технологий возделывания плодовых культур и винограда» (Краснодар, 2006); II Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2007» (Краснодар, 2007), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), Международном научно-практическом форуме «Роль экологизации и биологизации в повышении эффективности производства плодовых культур, винограда и продуктов их переработки», (Краснодар, 2013), III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017), I-й Международной научно-практической конференции «Инновационный мир современного виноградарства и виноделия: Россия. InnoWino Russia-2017», (Краснодар, 2017). В полном объеме работа доложена, обсуждена и одобрена на расширенном заседании Методического совета функционального научного центра «Виноградарство и виноделие» ФГБНУ СКФНЦСВВ.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 70 научных работ, в том числе 2 монографии, 33 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, получено 3 патента РФ на изобретения и 2 свидетельства РФ на базу данных. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Чем обусловлен подбор сортов винограда при проведении экспериментальных исследований?

2. Автор приводит убедительные данные по оценке влияния различных факторов на вид кривых титрования сусел и вин в зависимости от сорта винограда и места его произрастания, поэтому считаю целесообразным создать банк данных для кривых титрования вин из различных сортов винограда.

3. При формировании перечня критериальных показателей, автор приводит только данные для столовых сухих вин, а для ликерных вин и винных напитков они отсутствуют или представлены частично.

4. Автор акцентировал внимание на работе с сортавыми винами. А насколько успешно предложенный подход работает с купажными или сепажными винами?

5. Насколько, по-мнению, автора, предлагаемая им разработка может быть конкурентноспособной с системой тестирования вина «электронный язык» или «электронный нос»?

6. Проверялась ли возможность обнаружения предлагаемой технологией в чистосортных винах наличие добавок, например, виноматериалов гибридных сортов?

7. С какой целью данные по полярографическому изучению аспирина помещены в приложение?

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Шелудько Ольги Николаевны на тему: «Теоретическое обоснование и разработка эффективных методов оценки качества винодельческой продукции», представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Диссертационная работа содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых соискателем для защиты, имеет внутреннее единство, важное прикладное значение с внедрением в практику. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития науки и практики.

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, Шелудько О.Н. заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности: 05.18.01 - Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства.

Отзыв на диссертационную работу обсужден на заседании кафедры

технологии, машин и оборудования пищевых производств «15» мая 2018 г.
протокол № 10

Зав. кафедрой технологии, машин и
оборудования пищевых производств
ФГБОУ ВО «МГТУ»,
д-р техн. наук, доцент



Х.Р. Сиюхов

Ученый секретарь, канд. техн. наук



С.А. Гишева

385000, республика Адыгея
Г. Майкоп, ул. Первомайская, 191
Эл. почта mkgtu.ru
Тел. (8772) 25-31-31