

## ДО ПИТАННЯ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ВОДИ ЗА РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ АЛКОГОЛЬНОЇ ПРОДУКЦІЇ

*У статті приведено новітні дані щодо перспективності використання електрохімічної активації в процесі отримання технологічної води при виробництві алкогольної продукції.*

**Ключові слова:** *якість, електрохімічна активація, технологічна вода, алкогольна продукція*

Проблема підвищення якості алкогольної продукції (АП) залишається актуальною для будь-якого лікєро-горілочного, винно-коньячного підприємства та припускає виготовлення з тією ж кількістю сировини і матеріалів продукцію, що більш повно задовольняє громадські потреби. Дотримання вимог чинних в Україні національних стандартів на основні складові АП - технологічну воду (ТВ), спирт етиловий ректифікований (СЕР), та готової АП не завжди приводить до успіху на ринку.

Тому зростаючий попит і конкуренція на ринку АП роблять актуальними завдання по удосконаленню процесів обробки ТВ, СЕР, водно-спиртової суміші (ВСС) і пошуку оптимальних умов процесів виробництва АП, які забезпечують кращі фізико-хімічні характеристики готової продукції в комплексі з органолептичними показниками.

При цьому продукти, отримані на кожному підприємстві, відрізняються індивідуальною формулою, що забезпечують їх якісні характеристики. Кожне підприємство індивідуально вибирає стратегію свого розвитку і способи досягнення кінцевої мети - створення конкурентоспроможного на ринку продукту.

На сьогодні відсутні науково-обґрунтовані висновки та знання, які пов'язані з адаптацією технології створення АП до конкретних виробничих умов, з урахуванням великої різноманітності характеристик основних та допоміжних складових. Ураховуючи ці характеристики, підприємством інтуїтивно вибираються: схема водопідготовки; оптимальні пропорції ТВ; умови створення ВСС; способи обробки напівфабрикатів та інші, що дозволили б забезпечити стабільну якість готової продукції. Оскільки питна вода, що використовується у виробництві, має непостійний склад, тому не існує єдиних рекомендацій по досягненню оптимального складу ТВ.

У зв'язку з цим особливу актуальність набувають роботи таких провідних вчених, як Бурачевського Й.І., Домарецького В.А., Ковальчука В.П., Полякова В.А., Федоренко В.І., які присвячені усебічному вивченню характеристик основних складових АП - ТВ і СЕР, їх впливу на якість АП, як окремо, так і в комплексі.

Основними процесами підготовки ТВ є поліпшення органолептичних

властивостей (освітлення і знебарвлення, дезодорація та ін.); забезпечення епідеміологічної безпеки (хлорування, озонування, ультрафіолетове опромінення та ін.); кондиціонування мінерального складу (фторування і обезфторування, витягання іонів важких металів, знезалізнення, деманганізація, зм'якшування або знесолювання).

За способом підготовки ТВ у виробництві АП найчастіше підрозділяють на три її типи: фільтрована та дезодорована; зм'якшена за допомогою Na-катионного обміну; демінералізована за рахунок зворотного осмосу. ТВ повинна відповідати вимогам нормативної документації (НД) на воду, з дотриманням технологічного регламенту, технологічної інструкції, санітарних норм і правил для кожного виду АП.

Згідно нашим дослідженням [1-5], зм'якшена вода в процесі виробництва АП використовується тільки у відповідній пропорції з демінералізованою, оскільки 100% зм'якшена вода за багатьма показниками не відповідає вимогам НД. Наприклад, горілка, приготовлена на 100 % зм'якшеній воді, за смаковими показниками м'яка, але при зберіганні в скляній тарі менш стабільна, а виготовлена на 100% демінералізованій воді - стабільніша в зберіганні, але пекуча на смак. При цьому пропорція ТВ з різними способами підготовки може, в одному випадку, завуалювати небажані домішки СЕР, а в іншому - оголити небажані присмаки або навіть погіршити органолептичні властивості горілки. Тому при виготовленні АП застосовуються різні варіації сумішей зм'якшеної та демінералізованої води: 50:50%, 10:90% залежно від сорту використовуваного СЕР.

Метою роботи було вивчення всілякій інформації стосовно розширенню характеристик ТВ за рахунок використання активації водних розчинів при створенні АП.

Одним з можливим кроком є аналіз існуючих технологій та альтернативної інформації [6, 7] щодо звичайної води, яка піддається омагнічуванню, озвучуванню, збовтуванню, освітленню, нагріванню або охолодженню, заморожуванню з наступним відтаванням. Під час обробки вода придбаває нові якості, які впливають на кінетику хімічних реакцій, що відбуваються в ній, міняють її розчинювальні, відмиваючі властивості, а також біологічну і лікувальну активність. Авторами [7] помічено, що при абсолютно різних діях з числа перерахованих вище, зміна властивостей води проявляє однакову якісну спрямованість, що дало привід іменувати таку воду «активованою».

Під «активацією» води та інших рідин мається на увазі сума явищ, ефектів або нових властивостей речовини, що виникають завдяки застосуванню технічних прийомів управління реакційною здатністю речовин (в тому числі води) без зміни їх елементного хімічного складу [7].

Дослідженню механізмів активації води присвячено багато праць [8-21]. Є цікава інформація [15], що у деяких країнах активовані розчини носять іншу назву: у Німеччині їх називають іонізованими; в Японії та Америці «живу» воду іменують зредукованою, а «мертву» – кислою.

При аналізі цих механізмів встановлено, що одним із перспективних методів активації водних розчинів є електрохімічна активація (ЕХА), яка здійснюється за рахунок електролізу [9, 15, 21] через мембрану, хоча між цими поняттями існує ряд

відмінностей, які полягають у наступному [7]:

- розкладання води електричним струмом є фізико-хімічною модифікацією складу водного середовища [7, 16] з появою в ній іонів  $H^+$ ,  $OH^-$ , гідратів окислів металів, кислот, перекісних з'єднань і радикалів, вільного хлору, озону, перекису водню, аніона гіпохлориту і т.д. [7];

- ЕХА у свою чергу означає придбання модифікованим водним середовищем таких властивостей, які виходять за рамки чисто хімічних перетворень [7].

При ЕХА-технології в електроактиваторах усі молекулярні структури розпадаються на іони [17]: вода насичується високоактивними речовинами [16] – окисниками, відновниками [17] та радикалами різної природи, які, за даними [10], можуть мати дуже малий час життя.

Для оцінки енергетики процесів використовується окисно-відновний потенціал (ОВП), який характеризує відхилення від іонного балансу вільних електронів, зміна концентрації яких призводить до зміни електронного заряду води [16, 20]. Крім цього, ОВП є важливим показником біологічної активності води [12, 16, 19, 20], позитивне значення якого вказує на окисну здатність водного розчину, а негативне - на відновну [10, 20, 21].

Під час електролізу води на катоді утворюється атомарний водень (відновник) [8, 9, 11, 13, 21], що швидко перетворюється на молекулярний [10, 11, 21]. Розчин катодної зони (католіт) - «жива» вода [9, 10, 15], яка має негативне значення ОВП [10, 21]. На аноді утворюється атомарний кисень (окисник), що швидко з'єднується в молекули [11]. Розчин анодної зони (аноліт) - «мертва» вода [9, 10, 15], яка має позитивне значення ОВП [10, 21].

Додатково, при ЕХА-технології під дією електричного струму, а також високоактивних окисників і відновників, відбувається деструкція мікроорганізмів усіх видів і форм [17], яка вбиває живу мікрофлору у воді за 0,4 хв., тоді як хімічні реагенти робили це за 20-30 хв. [18].

Якщо зробити попередні висновки, то застосування ЕХА-технології дозволить без використання хімічних реагентів створювати стійкі і відтворні технології отримання води із задалегідь заданим ОВП та фізико-хімічними показниками, що в майбутньому допоможе розширити спектр шуканої ТВ при створенні АП.

Основні процеси, що відбуваються в електролізері, можна представити у спрощеній формі таким чином [6]:

- окислення води на аноді:  $2H_2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2$ ;
- відновлення води на катоді:  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ;
- утворення на аноді газоподібного хлору:  $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$ ;
- утворення в анодній камері високоактивних окисників:  $Cl_2O$ ,  $ClO_2$ ,  $ClO^-$ ,  $HOCl$ ,  $Cl^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot}$ ,  $O_3$ ,  $HO_2$ ,  $OH^{\cdot}$ ;
- утворення в катодній камері високоактивних відновників:  $OH^-$ ,  $H_3O_2^-$ ,  $H_2$ ,  $HO_2^{\cdot}$ ,  $HO_2^-$ ,  $O_2^-$ .

Введення електронів у воду біля катода, так само як і видалення електронів з води біля анода супроводжується цілою серією електрохімічних реакцій на поверхнях катода і анода (таблиця 1), в результаті яких утворюються нові речовини, змінюється вся система міжмолекулярних взаємодій, у тому

числі і структура води як розчинника [13].

Таблиця 1 - Перелік хімічних реакції, які можливі при ЕХА-технології

Реакції на аноді	Реакції на катоді
$2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}\rightarrow 4\text{H}^++\text{O}_2$ [6, 13, 14]	$2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}\rightarrow \text{H}_2+2\text{OH}^-$ [13, 14]
$2\text{H}_2\text{O}-2\text{e}\rightarrow 2\text{H}^++\text{H}_2\text{O}_2$ [13]	$\text{O}_2+\text{e}\rightarrow \text{O}_2^-$ [13]
$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}-2\text{e}\rightarrow \text{O}_3+2\text{H}^+$ [13]	$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}\rightarrow \text{HO}_2^-+\text{OH}^-$ [13]
$\text{OH}^- -\text{e}\rightarrow \text{HO}\cdot$ [13, 14]	$\text{HO}_2^-+\text{H}_2\text{O}+\text{e}\rightarrow \text{HO}\cdot+2\text{OH}^-$ [13]
$3\text{H}_2\text{O}-6\text{e}\rightarrow \text{O}_3+6\text{H}^+$ [13]	$\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ [13]
$\text{O}_2+2\text{OH}^- -3\text{e}\rightarrow \text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ [13, 14]	$\text{e}_{\text{cathode}}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{e}_{\text{aq}}$ [13]
$\text{H}_2\text{O}-\text{e}\rightarrow \text{HO}\cdot+\text{H}^+$ [13]	$\text{H}^++\text{e}_{\text{aq}}\rightarrow \text{H}\cdot$ [13]
$\text{H}_2\text{O}_2-\text{e}\rightarrow \text{HO}_2\cdot+\text{H}^+$ [13]	$\text{H}_2\text{O}+\text{e}_{\text{aq}}\rightarrow \text{H}\cdot+\text{OH}^-$ [13]
$3\text{OH}^- -2\text{e}\rightarrow \text{HO}_2^-+\text{H}_2\text{O}$ [13]	$\text{CO}_3^{2-}+6\text{H}^++4\text{e}\rightarrow \text{HCHO}+\text{H}_2\text{O}$ [13]
$\text{H}_2\text{O}-2\text{e}\rightarrow 2\text{H}^++\text{O}\cdot$ [13]	$\text{CO}_3^{2-}+8\text{H}^++6\text{e}\rightarrow \text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}_2\text{O}$ [13]
$\text{H}_2\text{O}-\text{e}\rightarrow \text{H}^++\text{OH}\cdot$ [13]	$2\text{CO}_3^{2-}+4\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ [13]
$3\text{OH}^- -2\text{e}\rightarrow \text{HO}_2^-+\text{H}_2\text{O}$ [13]	$2\text{CO}_2+2\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [13]
$2\text{Cl}^- -2\text{e}\rightarrow \text{Cl}_2$ [6, 13, 14]	$\text{CO}_2+2\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{HCOOH}$ [13]
$\text{Cl}^-+\text{H}_2\text{O}-2\text{e}\rightarrow \text{HClO}+\text{H}^+$ [13]	$\text{CO}_3^{2-}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}\rightarrow \text{HCO}_2^-+3\text{OH}^-$ [13]
$\text{Cl}^-+2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}\rightarrow \text{HClO}_2+3\text{H}^+$ [13]	$2\text{SO}_4^{2-}+5\text{H}_2\text{O}+8\text{e}\rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}+10\text{OH}^-$ [13]
$\text{HCl}+2\text{H}_2\text{O}-5\text{e}\rightarrow \text{ClO}_2+5\text{H}^+$ [13]	$2\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ [13]
$\text{Cl}^-+4\text{OH}^- -4\text{e}\rightarrow \text{ClO}_3^-+2\text{H}_2\text{O}$ [13]	$\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}+2\text{e}\rightarrow \text{SO}_3^{2-}+2\text{OH}^-$ [13]
$\text{Cl}^-+4\text{OH}^- -5\text{e}\rightarrow \text{ClO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ [13, 14]	$\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}$ [13]
$\text{Cl}^-+2\text{OH}^- -2\text{e}\rightarrow \text{ClO}^-+\text{H}_2\text{O}$ [13, 14]	$\text{NO}_3^-+5\text{H}_2\text{O}+6\text{e}\rightarrow \text{NH}_2\text{OH}+7\text{OH}^-$ [13]
$\text{Cl}^-+2\text{H}_2\text{O}-5\text{e}\rightarrow \text{ClO}_2+4\text{H}^+$ [13]	$2\text{NO}_3^-+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}\rightarrow \text{N}_2\text{O}_4^{2-}+4\text{OH}^-$ [13]
$2\text{SO}_4^{2-}-2\text{e}\rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [13]	$\text{N}_2+5\text{H}^++4\text{e}\rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$ [13]
$2\text{H}_2\text{CO}_3^{2-}-2\text{e}\rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{2-}+4\text{H}^+$ [13]	$\text{Fe}^{2+}+2\text{e}\rightarrow \text{Fe}$ [13]
$\text{HCl}+\text{NaOH}\rightarrow \text{NaCl}+\text{H}_2$ [14]	$2\text{H}_2\text{O}+2\text{Na}^++2\text{e}\rightarrow 2\text{NaOH}+\text{H}_2$ [14]
$\text{HO}_2^- -\text{e}\rightarrow \text{HO}_2\cdot$ [14]	
$\text{ClO}^-+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow {}^1\text{O}_2+\text{Cl}^-+\text{H}_2\text{O}$ [14]	
$\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow \text{HClO}+\text{HCl}$ [14]	

При цьому в аноліті у достатньої кількості утворюються сильні окисники та вільні радикали [6], серед яких можливо виділити: гідропероксидні з'єднання ( $\text{HO}_2\cdot$ ;  $\text{HO}\cdot$ ); синглетний кисень ( ${}^1\text{O}_2$ ); озон ( $\text{O}_3$ ); кисневі з'єднання хлору ( $\text{HClO}$ ;  $\text{ClO}_2$ ;  $\text{ClO}^-$ ) [14].

Зразки аноліту і католіту водних середовищ з різними рівнями мінералізації характеризуються різкими зрушеннями рН і ОВП відносно початкових значень: для аноліту - рН понижений [6], набуває більш кислотної реакції [13], ОВП збільшений [6, 13] до крайніх позитивних (окисних) значень; в католіті - рН збільшений [6], набуває більш лужної реакції [13], та ОВП зменшений до крайніх негативних (відновних) значень [6, 13].

При проведенні рН-метрії та вимірі ОВП (редоксметрія) водних розчинів звичайних хімічних реактивів і водних середовищ на основі неактивованої води

названі показники розподіляються в наступних діапазонах значень: рН = 0-12,5; ОВП = від мінус 100 до 700 мВ за показниками платинового електроду при хлор-срібному електроді порівняння [6].

На основі практичного досвіду і теоретичного аналізу була сформульована концепція створення електрохімічних реакторів для ЕХА-технології з діапазоном вмісту солей у воді від рівня, близького до дистильованої води, до насичених сольових розчинів. На рисунку 1 представлено проточний електрохімічний модульний елемент з коаксіальним розташуванням зовнішнього трубчастого і внутрішнього стержневого електродів з трубчастою керамічною діафрагмою між ними.

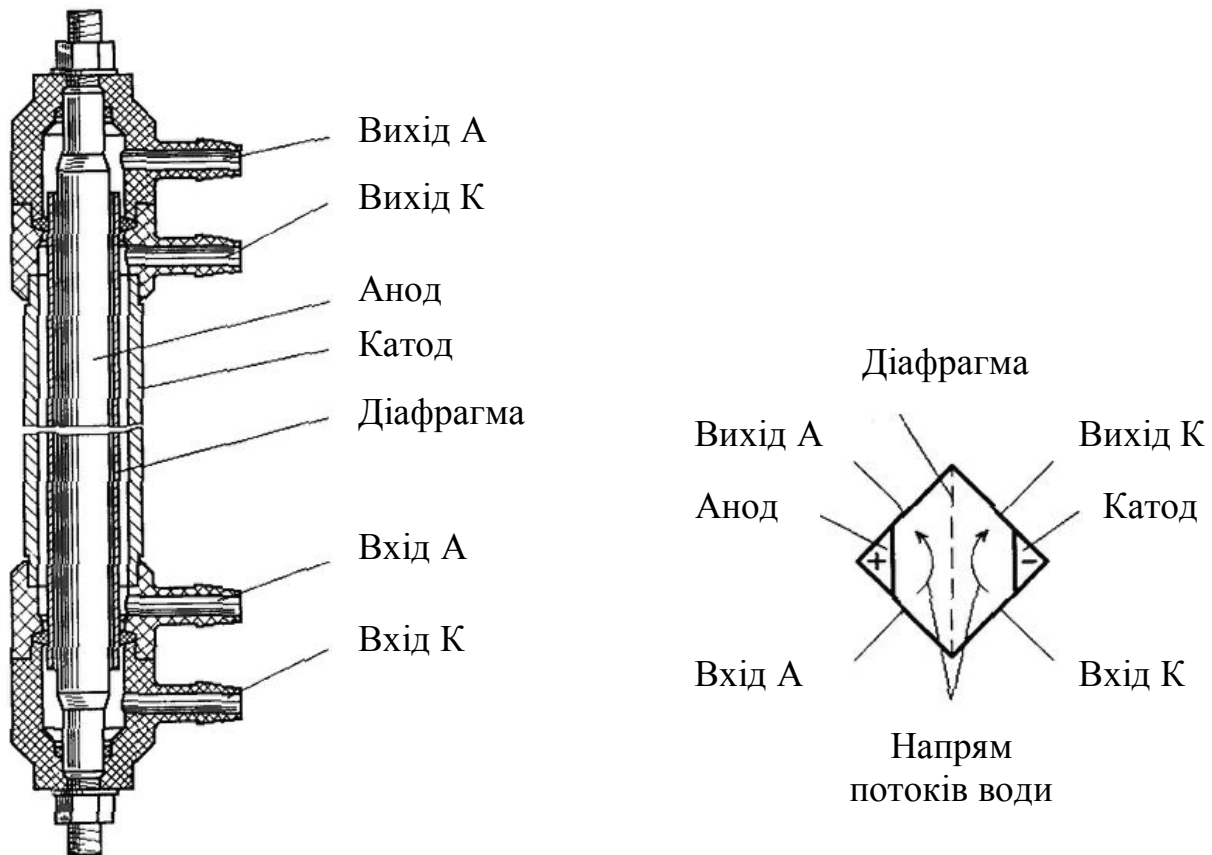


Рисунок 1 - Пристрій та умовне позначення проточного електрохімічного модульного елемента [6]

Діафрагма електрохімічного модульного елемента є ультрафільтраційною та дозволяє ефективно реалізовувати основні умови електрохімічної уніполярної обробки води, що протікає через анодну і катодну камери [6].

### Висновки

Проведено літературний огляд, який дозволяє визначити перспективність застосування ЕХА-технології при створенні ТВ як альтернативного методу або додаткового к існуючим у виробництві АП процесам: зм'якшення за допомогою Na-катионного обміну; демінералізації за рахунок зворотного осмосу.

ЕХА-технологія дозволяє без застосування хімічних реагентів направлено

змінювати в дуже широких межах кислотно-основні, окисно-відновні і каталітичні властивості розбавлених водних розчинів і власне води та використовувати такі рідини замість традиційних розчинів хімічних реагентів в різних технологічних процесах з метою економії витрат праці, часу й матеріалів.

Наступні наші дослідження будуть спрямовані на створення модельних розчинів за допомогою ЕХА-технології на різних етапах виготовлення ТВ, та їх експериментальне вивчення з метою пошуку оптимальних пропорцій ТВ для кожного окремого виду АП. Це допоможе вивчити механізми дії модельної води на якість майбутньої продукції за стабільністю в процесі зберігання та оцінки перспективності розширення асортименту АП за рахунок нових органолептичних відтінків.

### Література

1. Кузьмин О.В. Водка: технология, качество, инновации : [монография] / О.В. Кузьмин, В.Г. Топольник, А.Н. Ловягин, В.В. Кузьмин. – Донецк: ДонНУЭТ, 2011. – 307 с.

2. Топольник В.Г. Вплив мікроелементного складу технологічної води на органолептичні властивості горілки / В.Г. Топольник, О.В. Кузьмін // Актуальні проблеми харчування: технологія та обладнання, організація і економіка: V міжнар. наук.-техн. конф., Святогірськ, верес. 2007 р. : тез. доп. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2007. – С. 123–124.

3. Топольник В.Г. Залежність показників якості технологічної води в лікero-горілчаному виробництві від пори року / Топольник В.Г., Кузьмін О.В., Баятян А.Р. // Вісник ДонДУЕТ. – 2007. – № 1 (33). – Технічні науки. – С. 138–143.

4. Фізико-хімічні показники води для лікero-горілчаного виробництва / [В.Г. Топольник, Н.В. Урганова, В.О. Ржезак и др.] // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. пр. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2007. – Вип. 16. – С. 186–192.

5. Кузьмін О.В. Оптимізація фізико-хімічних показників технологічної води для виробництва горілки в різну пору року / О.В. Кузьмін, В.Г. Топольник // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. пр. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2007. – Вип. 17. – С. 187–196.

6. Леонов Б.И. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды : [монография] / Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. – М.: ВНИИИМТ, 1999. – 244 с.

7. Зайцев И.Д. Применение и познание временно активированной воды / И.Д. Зайцев, Э.И. Креч // Химическая промышленность. - 1989. - № 4. - С. 44-47.

8. Петрушанко И.Ю. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере / И.Ю. Петрушанко, В.И. Лобышев // Биофизика. - 2004. - Т. 49. - Вып. 1. - С. 22-31.

9. Леонов Б.И. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды / Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. - М.: ВНИИИМТ, 1999. – 244 с.

10. Пискарев И.М. Приготовление питьевой воды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом путем насыщения её водородом [Электронный ресурс] / Пискарев И.М., Аристова Н.А., Туголуков С.Н. // Электронный журнал «МИС-РТ» - 2008. – Сборник №46-2. - С. 1-19. – Режим доступа к журн. : <http://www.ikar.udm.ru/sb46-2.htm>.
11. Добош Д. Электрохимические константы / Добош Д. - М.: Мир, 1980. – 230 с.
12. Куртов В.Д. Об удивительных свойствах электроактивированной воды / Вениамин Дмитриевич Куртов. – К.: НПФ «СкрВод», 2010. – 236 с.
13. Бахир В.М. Теоретические аспекты электрохимической активации / В.М. Бахир // Электрохимическая активация – 99: второй международный симпозиум. «Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности», Москва, 28-29 октября 1999 г. : доклады и тезисы. В 2-х частях. Ч I. М.: Всероссийский научно-исследовательский и испытательный институт медицинской техники, 1999. – С. 39-49.
14. Некоторые аспекты получения и применения электрохимически активированного раствора – анолита АНК / [Бахир В.М., Вторенко В.И., Задорожний Ю.Г. и др.] // Электрохимическая активация – 2001: третий международный симпозиум. «Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности», Москва, 28-29 октября 2001 г.: доклады и краткие сообщения. М.: Всероссийский научно-исследовательский и испытательный институт медицинской техники, 2001. – С. 3-25.
15. Ашбах Д. “Живая” и “мертвая” вода – новейшее лекарство современности / Дина Ашбах. – Спб.: Издательство Питер, 2008. - 160 с. (Серия “Семейный доктор”).
16. Старикова Т.А. К вопросу о воде и водоподготовке / Старикова Т.А., Лебедева С.А., Кольцов С.В. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. – № 62. – С. 7–9.
17. «Живая» вода – мифы и реальность / [Алехин С.А., Байбеков И.М., Гариб Ф.Ю. и др.]. – М.: «МИС-РТ», 1998. – 120 с.
18. Куртов В.Д. Об удивительных свойствах электроактивированной воды / Куртов В.Д., Апуховский А.И., Косинов Б.В. – К.: Техника, 2002. – 100 с.
19. Приготовление питьевой воды высшего качества: анализ и перспектива / [В.Г. Широносков, В.В. Минаков, О.В. Широносков и др.] // Экология и промышленность России, 2008. – Март. – С. 4-7.
20. Электроактивированная вода – источник жизни и здоровья / [Куртов В.Д., Фурманов Ю.А., Махровская Н.К., Давиденко И.П.]. – К.: НПФ ЭкоВод, 2003. – 74 с.
21. Окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом [Электронный ресурс] / Пискарев И.М., Ушканов В.А., Лихачев П.П., Мысливец Т.С. // Электронный журнал «Исследовано в России». - 2007. - №23. - С. 230-239. – Режим доступа к журн. : <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/023.pdf>.